

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



*Trabajo Fin de Grado*

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEM-  
BRANAS COMPUESTAS SOSTENIBLES  
PARA LA PURIFICACIÓN DE AGUA**

(Synthesis and characterization of sustainable com-  
posite membranes for water purification)

Para acceder al Título de

***Graduado/a en Ingeniería Química***

Autor: Andrea Torre Celeizábal

<b>TÍTULO</b>	<b>Síntesis y caracterización de membranas compuestas sostenibles para la purificación de agua</b>		
<b>AUTOR</b>	<b>Andrea Torre Celeizábal</b>		
<b>DIRECTOR/CODIRECTOR</b>	<b>Clara Casado Coterillo/ Aitor Marcos Madrazo</b>		
<b>TITULACIÓN</b>	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	<b>FECHA</b>	18/07/2019

## PLABRAS CLAVE

Quitosano; PVA; Biodegradable; Membranas; Polímeros; Rellenos; Ensuciamiento; Permeabilidad;

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El agua fresca y sana es un bien de primera necesidad a nivel mundial. El principal inconveniente es que el agua de consumo humano es muy reducido y esto hace que nazca la necesidad de buscar alternativas con objeto de poder obtener una fuente de dicho bien. En este aspecto, las membranas han atraído una gran atención en la purificación de agua para el consumo humano como una opción saludable con el medioambiente. Una membrana es una barrera semipermeable entre fases adyacentes que controla la transferencia de masa entre ellas, permitiendo el paso de algunos compuestos y siendo otros retenidos. En el ámbito de la purificación de agua, principalmente se utilizan membranas de ósmosis inversa, que son las más selectivas. Pero, cuando se trabaja con membranas, es importante tener en cuenta el fenómeno del ensuciamiento, que se trata de la formación de una fina capa por la acumulación de compuestos orgánicos e inorgánicos que supone una resistencia adicional al transporte de agua a través de la membrana, reduciendo así el flujo a través de ella (Kang, G. et al. 2012).

En este trabajo se han preparado diferentes membranas reutilizando membranas comerciales disponibles. La superficie de estas membranas ha sido recubierta por una capa polimérica constituida por dos polímeros hidrófilos, el quitosano (CS), que es abundante, no tóxico y biodegradable derivado de fuentes naturales, y el poli(vinil) alcohol (PVA), que tiene bajo coste y resistencia mecánica. Además, diferentes rellenos que contienen cobre han sido introducidos en esta matriz polimérica en forma de nanopartículas metálicas o como catión intercambiado en los silicatos laminares AM-4 y UZAR-S3 para controlar la hidrofiliidad y la resistencia mecánica de la capa (Marcos-Madrado, A. et al. 2018). Las membranas han sido caracterizadas por su adsorción de agua y permeabilidad. El comportamiento frente al ensuciamiento se ha estudiado a costa de sumergir las membranas en albúmina de suero bovino (BSA, por su nombre en inglés *bovine serum albumin protein*) utilizado como ensuciador modelo. También se han evaluado las modificaciones de la superficie de la membrana antes y después del ensuciamiento a través de diagramas ATR-FTIR.

## RESULTADOS

La capacidad de retención de agua (WU) se ha estudiado midiendo el peso de las membranas en húmedo y en seco. El grado de hinchamiento (SD) se ha determinado a través del espesor en seco y en húmedo. Las membranas compuestas que contienen Cu intercambiado en el titanosilicato AM-4 proporciona la membrana con el mayor valor para el WU, mientras que aquella de Cu intercambiado con UZAR-S3 proporciona el mayor valor de SD, por lo que ofrece la menor resistencia mecánica (Marcos-Madrado, A.

et al. 2018). El flujo de agua pura a través de la membrana se midió en el rango de presiones entre 10-40 bar y resultó que la membrana que contiene el sólido laminar CuAM-4 proporciona el mayor flujo de agua.

Para poder estudiar la influencia que tiene el fenómeno de ensuciamiento en las membranas, se ha procedido a medir la permeabilidad de la membrana antes y después de sumergirla en una disolución de 1 g/L de BSA. El ensuciamiento en las membranas decrece cuando la superficie de las membranas es modificada respecto de las comerciales sin recubrimiento.

Por último, para comprobar si el recubrimiento de la superficie se ve alterado debido al ensuciamiento, se han obtenido los diagramas ATR-FTIR de las membranas antes y después del fenómeno de ensuciamiento. En este aspecto, al comparar ambos espectros, se puede observar cómo aparece un pico adicional después del fenómeno de ensuciamiento, que se relaciona con la adherencia del ensuciador BSA en la superficie de las membranas. Cuando se compara el área del pico de las membranas recubiertas con CS:PVA con los rellenos inorgánicos con Cu, con la membrana recubierta de la mezcla de polímeros se observa que el grado de ensuciamiento es menor para las membranas que contienen Cu intercambiado en rellenos laminares.

## CONCLUSIONES

De este estudio es posible obtener las siguientes conclusiones:

Primero, las membranas comerciales han sido utilizadas de nuevo sin pérdida de flujo de agua, por lo tanto, las membranas de OI usadas podrían reutilizarse contribuyendo a la sostenibilidad del planeta.

Las propiedades físico-químicas estudiadas están relacionadas entre sí. La membrana más hidrófila es la que mayor flujo de agua proporciona, siendo en este caso la correspondiente a 10CuAM-4CS:PVA/CA.

El flujo de agua a través de las membranas cuya superficie ha sido modificada en este trabajo aumenta después del fenómeno de ensuciamiento, lo que indica que el ensuciamiento no produce una reducción del flujo de agua.

Además, el grado de ensuciamiento en presencia de BSA de las membranas con recubrimiento superficial de Cu en los rellenos laminares embebidos en la matriz de CS:PVA disminuye respecto a las membranas recubiertas con polímero puro.

## BIBLIOGRAFÍA

- Kang, G.-d. & Cao, Y.-m., 2012., Water Res., 46, 584-600.  
Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., García-Cruz, L., Iniesta, J., Simonelli, L., Sebastián, V., Encabo-Berzosa, M.M., Arruebo, M., Irabien, A., 2018, Polymers 2018, 10(8), 913.

<b>TÍTULO</b>	<b>Synthesis and characterization of sustainable composite membranes for water purification</b>		
<b>AUTOR</b>	<b>Andrea Torre Celeizábal</b>		
<b>DIRECTOR/CODIRECTOR</b>	<b>Clara Casado Coterillo/ Aitor Marcos Madrazo</b>		
<b>TITULACIÓN</b>	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	<b>FECHA</b>	18/07/2019

## KEYWORDS

Chitosan; PVA; Biodegradable; Membranes; Polymers; Fillers; Fouling; Permeability;

## SCOPE

Fresh and healthy water supply is an urgent need worldwide. The main inconvenient is that the water used for human consumption is limited and this gives the necessity to develop new alternatives in order to obtain a source of this need. In this respect, the membranes have attracted great attention in the purification of water for human consumption as an environmentally friendly option. A membrane is a semipermeable barrier between adjacent phases that controls the transfer of mass between them allowing the flow of some compounds while being retained others. In the area of water purification, reverse osmosis membranes are mainly used, which are the most selective. When working with membranes, it is important to take into account the phenomenon of fouling, which is the formation of a thin layer by the accumulation of organic and inorganic compounds that supposes and additional resistance to the transport of water through it. (Kang, G. et al. 2012)

In this study, different membranes have been prepared by reusing commercially available membranes. The surface of the used commercial membranes were coated by polymer blend comprised of two polymers, chitosan, which is abundant, non-toxic and biodegradable from natural sources and polyvinyl alcohol (PVA), low cost, hydrophilic and mechanically resistant. In addition, different copper-containing inorganic fillers have been embedded in this polymer matrix in the form of metal nanoparticles, and ion-exchanged in laminar AM-4 and UZAR-S3, in order to tune up the hydrophilic and mechanical resistance of the layer (Marcos-Madrazo, A. et al. 2018). The membranes were characterized by water sorption and permeability and the fouling characteristics were observed after immersion of the membranes in bovine serum albumin protein (BSA) as model foulant. The chemical integrity of the coating layer was observed before and after fouling by ATR-FTIR.

## RESULTS

The water retention capacity (WU) has been studied by measuring the weight of the membranes wet and dry. The swelling degree (SD) was monitored through the wet and dry thickness. The composite membranes containing the Cu exchanged in titanosilicate AM-4 provides the membrane with the higher WU, and the Cu-exchanged in UZAR-S3, the highest SD, therefore lower mechanical stability (Marcos-Madrazo, A. et al. 2018). The pure water flux through the membranes was measured in the range of transmembrane pressure 10- 40 bar and it turned out that the membrane containing the AM-4 laminar solid provided the greatest flux of water across the membrane.

In order to study the influence of fouling on membranes, the water permeability has been measured before and after fouling by submerging the membrane in a solution with

1 g/L BSA. The fouling of the membranes decreased for the surface modified membranes.

Finally, in order to verify whether the coated layer was altered because of the fouling activity, ATR-FTIR spectra of the membranes before and after fouling experiments have been obtained. In this aspect, it can be observed how, an additional peak is observed that may be related to the adhesion of the BSA foulant to the surface of the membranes. When comparing the ratio of the area of this peak for the membranes coated with the mixed matrix composition with the Cu-containing fillers and the pure polymer coated membrane, it is observed that the fouling degree is lowest when the membrane contains the laminar fillers.

## CONCLUSIONS

To sum up, the following conclusions can be obtained from this study:

First, the membranes have been used again without loss of water permeation flux, so used RO membranes can be reused contributing to the sustainability of the planet.

The physical-chemical properties studied are related to each other. The most hydrophilic membrane is the one that provides the greatest flow of water, being in this case the one corresponding to 10CuAM-4CS:PVA/CA.

The flow of water through the surface modified membranes increases after fouling in comparison with the commercial membranes, which means that fouling does not lead to a reduction in water flow.

When observing by ATR-FTIR the influence of fouling on the surface of the coated membrane, it can be corroborated that, if is compared the peak area with the pure polymer membrane, it is observed that the degree of fouling in the presence of BSA is lower for the membranes with the laminar fillers in the coating, than the membrane coated by the pure polymer blend.

## REFERENCES

- Kang, G.-d. & Cao, Y.-m., 2012, *Water Res.*, 46, 584-600.
- Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., García-Cruz, L., Iniesta, J., Simonelli, L., Sebastián, V., Encabo-Berzosa, M.M., Arruebo, M., Irabien, A., 2018, *Polymers* 2018, 10(8), 913.

# Índice

A.	LISTA DE FIGURAS .....	7
B.	LISTA DE TABLAS .....	7
1.	INTRODUCCIÓN .....	9
1.1	La importancia del agua en el Siglo XXI .....	9
1.2	Tecnología de membranas .....	10
1.2.1	Tipos de membranas .....	10
1.3	Ensuciamiento .....	13
1.3.1	Descripción .....	13
1.3.2	Medidas a tener en cuenta para solucionar el problema .....	14
1.4	Reducción del impacto medioambiental: reutilización de membranas .....	15
1.5	Recubrimientos de la superficie de membranas comerciales .....	15
1.6	Nuevos materiales: membranas mixtas .....	17
2.	OBJETIVOS .....	18
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	19
3.1	Soporte de las membranas .....	19
3.1.1	Materiales y reactivos para los recubrimientos .....	19
3.2	Preparación de los sólidos laminares .....	20
3.2.1	Síntesis de AM-4 .....	20
3.2.2	Síntesis de UZAR-S3 .....	21
3.2.3	Intercambio con Cu .....	21
3.3	Preparación de la membrana .....	21
4.	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS MEMBRANAS .....	23
4.1	Capacidad de retención de agua (WU) .....	23
4.2	Estudio del hinchamiento de la membrana .....	23
4.3	Caracterización superficial mediante ATR-FTIR .....	24
5.	ANÁLISIS DE PERMEABILIDAD DE AGUA .....	24
5.1	Permeabilidad de agua de las membranas preparadas .....	24
5.2	Efecto del ensuciamiento en el flujo de agua a través de la membrana .....	25
6.	RESULTADOS .....	26
6.1	Capacidad de adsorción de agua e hinchamiento .....	26
6.2	Permeabilidad de agua .....	28
6.3	Caracterización superficial mediante ATR-FTIR .....	30
6.3	Análisis del ensuciamiento de las membranas .....	31
7.	CONCLUSIONES .....	33
	REFERENCIAS .....	34
	NOMENCLATURA .....	36
8.	ANEXOS .....	38

## A. LISTA DE FIGURAS

<b>Figura.1</b> Clasificación de los diferentes tipos de membranas en función del tamaño de solutos que son capaces de retener. (Miller, D.J et al, 2017).....	10
<b>Figura.2:</b> Modelo de solución-difusión que describe el transporte de agua a través de las membranas de OI. (Wijmans, J.G. et al., 1995).....	12
<b>Figura.3:</b> Curva de crecimiento del flujo en una membrana cuando se forma la capa de ensuciador. (Miller, D.J et al, 2017).....	13
<b>Figura.4:</b> Orden jerárquico para las diferentes técnicas que pueden llevarse a cabo con las membranas OI usadas.....	15
<b>Figura.5:</b> Imagen de microscopía electrónica de barrido y estructura del titanosilicato laminar AM-4 (Casado, C. et al. 2011) y del estaño silicato laminar UZAR-S3 (Rubio, C. et al. 2014), utilizados como soporte del cobre intercambiado en este trabajo.....	20
<b>Figura.6:</b> Comparativa del coeficiente de permeabilidad para las diferentes membranas preparadas sobre CA (azul) frente a las de PA (naranja).....	29
<b>Figura. 7:</b> Espectros de ATR-FTIR de las membranas soportadas en CA (A) y PA (B) recubiertas con materiales CS:PVA sintetizados en este trabajo.....	30-31
<b>Figura 8:</b> Cociente de la intensidad de la banda a $3400\text{ cm}^{-1}$ respecto de la intensidad de la banda de $1640\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de ATR-FTIR de las membranas compuestas sobre membranas comerciales de CA (naranja) y PA (azul).....	31
<b>Figura.9:</b> Comparativa de la permeabilidad de la membrana antes y después del procedimiento de ensuciamiento para las membranas preparadas sobre CA (A) y PA (B).....	32
<b>Figura.A1:</b> Difractogramas de Rayos X del material laminar sintetizado AM-4 y de su estructura.....	39
<b>Figura.A2:</b> Difractograma de Rayos X del material laminar UZAR-S3 su intercambio con NPs de cobre y su respectiva estructura.....	39
<b>Figura.A3:</b> Evolución del pH de la mezcla de la disolución de Nitrato de Cobre (II) con los silicatos durante el proceso de intercambio iónico.....	40
<b>Figura.A4:</b> Módulo utilizado para la medición de la permeabilidad en agua: (A) módulo cerrado y preparado para el experimento, (B) módulo abierto mostrando la colocación de una membrana en su interior.....	41
<b>Figura.A5:</b> Espectrómetro utilizado para llevar a cabo la técnica ATR-FTIR: (A) Equipo utilizado para la técnica, (B) Soporte para la membrana ajustable a la distancia y zona deseada.....	41
<b>Figura.A6:</b> Caracterización del flujo de agua para la membrana comercial de CA sin recubrimiento(A), con recubrimiento de CS:PVA (B), con recubrimiento de CuCS:PVA (C), con recubrimiento de CuAM-4CS:PVA (D) y con recubrimiento de CuUZAR-S3CS:PVA (E).....	42
<b>Figura.A7:</b> Caracterización del flujo de agua para la membrana comercial de PA sin recubrimiento(A), con recubrimiento de CS:PVA (B), con recubrimiento de CuAM-4CS:PVA (C) y con recubrimiento de CuUZAR-S3CS:PVA (D).....	44
<b>Figura.A8:</b> Espectros de ATR-FTIR de las membrana soportadas en CA con recubrimiento CS:PVA (A), CuCS:PVA (B), CuAM-4CS:PVA (C) y CuUZAR-S3CS:PVA (D), antes y después del ensuciamiento.....	47
<b>Figura.A9:</b> Espectros de ATR-FTIR de las membrana soportadas en PA con recubrimiento CS:PVA (A), CuAM-4CS:PVA (B) y CuUZAR-S3CS:PVA (B), antes y después del ensuciamiento.....	49

## B. LISTA DE TABLAS

<b>Tabla.1:</b> Clasificación de los diferentes tipos de membranas en función de sus características principales y de su fuerza impulsora.....	11
--	----

<b>Tabla.2:</b> Listado de las membranas preparadas y caracterizadas en este TFG.....	23
<b>Tabla.3:</b> Capacidad de retención de agua en porcentaje para las membranas.....	26
<b>Tabla.4:</b> Medidas experimentales del espesor de las membranas preparadas y capacidad de hinchamiento.....	27
<b>Tabla.5:</b> Coeficiente de permeabilidad para las diferentes membranas en un valor promedio junto con la desviación estándar de dicho valor.....	28
<b>Tabla.6:</b> Grado de ensuciamiento de las membranas soportadas en CA y PA en relación a la membrana recubierta con polímero puro.....	33
<b>Tabla.A1:</b> Listado de las membranas sintetizadas en el laboratorio.....	38



## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1 La importancia del agua en el Siglo XXI**

La escasez de agua y energía son preocupaciones globales de creciente gravedad. La población mundial se ha triplicado en el último siglo y se espera un posterior aumento de entre 40-50% en los próximos 50 años. Este crecimiento de la población, acompañado además de la industrialización y urbanización, requerirá un aumento del consumo mundial de agua. Sin embargo, un gran porcentaje de la población mundial carece de acceso a agua potable limpia, debido a que una buena cantidad del agua existente es contaminada constantemente por las propias acciones industriales del ser humano. Esto provoca la muerte anual de un gran número de habitantes a nivel mundial, pues la escasez de agua contribuye además a la escasez de alimentos en determinados lugares, ya que la agricultura asciende a un 70% del consumo de agua de mano de los humanos. Además, la disponibilidad de agua también es de vital importancia para la generación de energía. Es necesario tener en cuenta que, aunque la mayor parte del planeta está recubierto de agua, del total sólo un 2,5 % es agua dulce, y la mayor parte de esta agua dulce está congelado en los glaciares, por lo tanto, el porcentaje de agua que puede ser directamente utilizado es cercano al 1% del total. (Miller, D.J. et al. 2017).

Esto supone que, debido a la creciente demanda de agua dulce, las fuentes de agua no tradicionales, como es el caso del agua de mar, deberán ser sometidas a procesos de desalinización, lo que conlleva un uso intensivo de energía, por lo que existe un nexo agua-energía. También cabe la posibilidad de reutilizar el agua residual a través de diferentes tratamientos de purificación con el principal objetivo de obtener también agua dulce para el consumo humano.

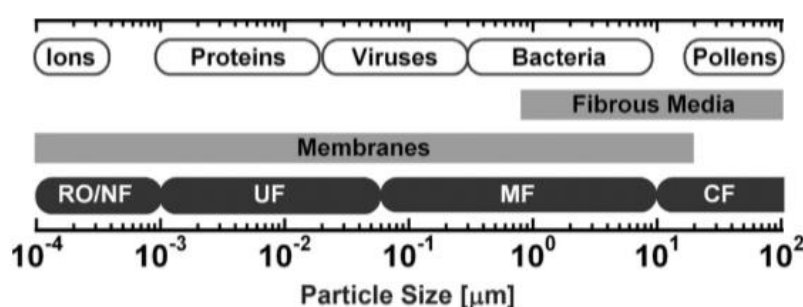
El abastecimiento de agua pura y fresca es un bien de primera necesidad que actualmente se encuentra limitado debido a las acciones de los propios humanos. En este ámbito, la tecnología de membranas ha atraído una gran atención en la purificación de agua para el consumo humano al tratarse de un proceso de separación que está a favor del medio ambiente. En este escenario, para la purificación de agua el uso de membranas se ha extendido en los últimos años, pero, sin embargo, las limitaciones de las membranas comerciales han hecho que la investigación con membranas continúe avanzando hacia el diseño de nuevos procesos y materiales. (Kang, G. et al. 2012).

## 1.2 Tecnología de membranas

### 1.2.1 Tipos de membranas

Las membranas utilizadas para el tratamiento de aguas son capaces de eliminar una gran variedad de contaminantes, los cuales pueden variar desde bacterias, algas, que se encuentran en la escala de los micrómetros, hasta componentes dentro del tamaño de *angstroms*, como es el caso de iones.

Una membrana se define como una barrera semipermeable entre fases adyacentes cuyo objetivo es controlar la transferencia de masa entre ambas fases, es decir, supone el paso de unos componentes de la alimentación mientras que otros se quedarán retenidos. Hay varios tipos de membranas dependiendo de la presión que actúa como fuerza impulsora para dicho transporte, y del tamaño de los diferentes tipos de solutos que son capaces de retener. En la **Fig.1** aparecen representadas las membranas ordenadas de menor a mayor tamaño de poro: Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) y Ósmosis inversa (OI), siendo las de ósmosis inversa (OI) las que tienen un menor tamaño de poro, pudiendo retener incluso iones monovalentes y divalentes, aunque, al tener menor tamaño de poro, la presión que actúa como fuerza impulsora será mayor que en otros casos. En la **Tabla 1** se pueden observar diferentes características estructurales de los diferentes tipos de membranas que han sido nombrados.



**Figura.1** Clasificación de los diferentes tipos de membranas en función del tamaño de solutos que son capaces de retener. (Miller, D.J. et al. 2017).

En todas las membranas descritas en la **Tabla 1**, la fuerza impulsora que se encarga de que la membrana cumpla su función es la diferencia de presión entre la alimentación y el permeado.

**Tabla.1:** Clasificación de los diferentes tipos de membranas en función de sus características principales y de su fuerza impulsora.

Propiedad	MF	UF	NF	OI
Tamaño de poro (mm)	0,1-1	0,001-0,01	0,0001-0,001	<0,0001
Molecular cut-off (Dalton)	>100000	2000-100000	300-1000	100-300
Presión de operación	<2.0	1,5-7	3,5-20	15,5-70
Presión osmótica	Ninguna	Baja	Moderada	Alta

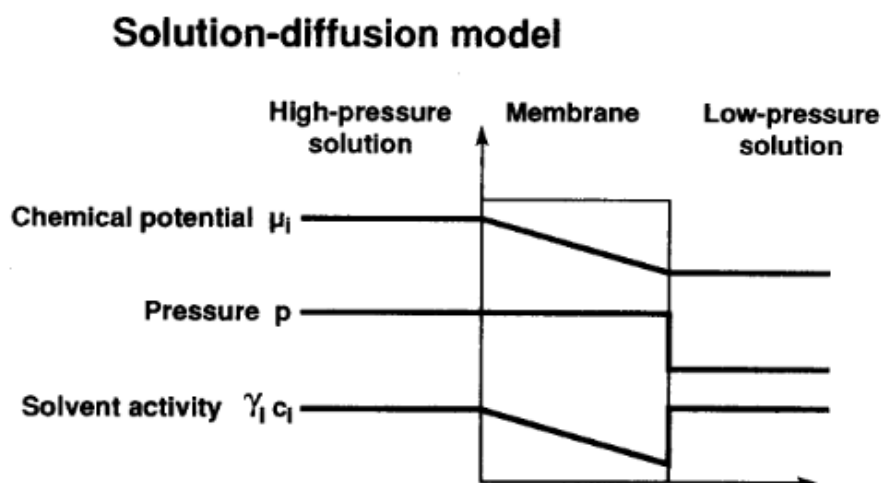
Como es posible comprobar, las membranas de MF son las que poseen mayor tamaño de poro, cerca de 1  $\mu\text{m}$  y por lo tanto son útiles para eliminar grandes partículas, microbios, células y virus. Las membranas de UF, al tener un tamaño menor que las de MF, se utilizan para retener pequeñas partículas, proteínas y otras macromoléculas. Por lo que, las membranas de MF y UF se basa en el fenómeno de separación por exclusión de tamaño, en el cual, aquellos solutos cuyo tamaño es mayor que el diámetro de poro de la membrana, no serán capaces de pasar a través de ella y quedarán retenidos.

Generalmente, este tipo de membranas puede obtenerse a través de inversión de fase, proceso en el cual, el polímero que formará la membrana primero se disuelve en un disolvente polar orgánico que es miscible en agua y posteriormente se deposita como una fina capa, en la cual, el solvente es rápidamente intercambiado con el no-solvente, haciendo que el polímero precipite y se forme la membrana sólida y porosa. La mayoría de las membranas convencionales están hechas de polímeros hidrófobos con el objeto de poder mantener la integridad estructural cuando la membrana es utilizada en medio acuoso. (Miller, D.J. et al. 2017).

En este estudio, se utilizan membranas de OI. Se trata de membranas densas, que sólo dejan pasar la molécula de agua, por lo tanto son las preferidas en procesos de purificación de agua. El transporte de agua a través de este tipo de membranas tiene lugar a través de un mecanismo de solución-difusión.

El modelo de solución-difusión se basa en el paso de las sustancias a través de la membrana debido a un gradiente de concentración. A través de este mecanismo de transporte se consigue la separación de las diferentes especies debido a la diferente cantidad de cada una que se disuelve en la membrana y a la velocidad a la cual sea capaz de difundirse a través del espesor de la membrana. La diferencia de presión aplicada a

través de la membrana hace que se produzca un gradiente de potencial químico. Cuando se aplica una presión a través de una membrana densa, la presión se mantiene constante a un valor elevado en el interior de la membrana. La diferencia de presión a ambos lados de la membrana se expresa como un gradiente de concentración dentro de la propia membrana. El esquema de este procedimiento que describe el transporte de agua aparece representado en la **Fig.2**. (Wijmans, J.G. et al. 1995).



**Figura.2:** Modelo de solución-difusión que describe el transporte de agua a través de las membranas de OI. (Wijmans, J.G. et al. 1995).

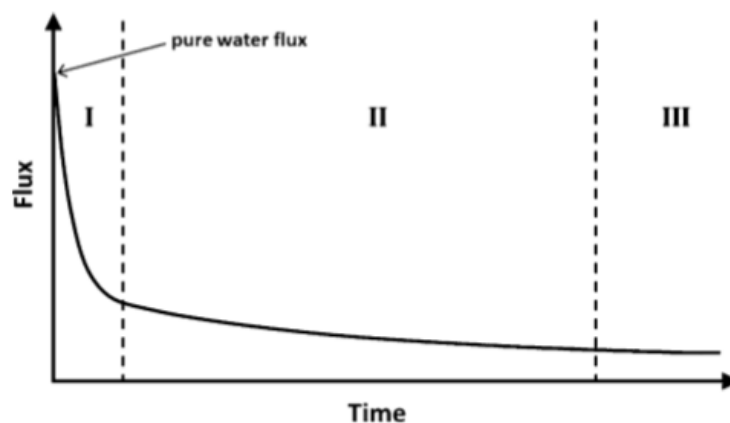
Las membranas de OI comerciales más habituales son aquellas membranas comerciales asimétricas obtenidas por inversión de fase a partir de acetato celulosa (CA, por sus siglas en inglés), y las membranas compuestas formadas por una fina capa de polímero (TFC, por sus siglas en inglés, *thin film composite*) sobre las anteriores. Estas se obtienen formando una barrera densa de poliamida en un soporte microporoso a través de un proceso de polimerización interfacial. Las del segundo tipo proporcionan mayores flujos de agua y retención de sales, resistencia a presiones más elevadas, un gran rango de temperaturas y pH de trabajo, así como una mayor estabilidad cuando son atacadas por componentes orgánicos. Esto hace, que sean más utilizadas que las membranas de solamente celulosa. (Kang, G. et al. 2012).

## 1.3 Ensuciamiento

### 1.3.1 Descripción

Sin embargo, las membranas tienen un gran inconveniente, que es el ensuciamiento de su superficie durante el proceso de filtración, cuando compuestos orgánicos e inorgánicos de la alimentación son capaces de adherirse a la superficie de la membrana y formar una capa que opone una resistencia adicional al flujo de agua a través de la membrana, reduciendo su permeabilidad y selectividad y lo que aumenta el consumo energético del proceso de separación, debido a la necesidad de frecuentes paradas para lavar las membranas, así como el consumo de reactivos para ello.

Como se observa en la **Fig.3**, el decrecimiento del flujo ocurre rápidamente cuando se genera la resistencia adicional en la membrana, donde, el flujo generalmente decrece hasta un determinado valor en el cual se alcanzará un valor estacionario y constante.



**Figura.3:** Curva de crecimiento del flujo en una membrana cuando se forma la capa de ensuciator. (Miller, D.J et al. 2017).

Principalmente, en las membranas de OI existen cuatro tipos de ensuciacores:

- Inorgánicos: proceden de la deposición de diferentes sales como metales, hidróxidos y carbonatos.

- Orgánicos: diferentes compuestos orgánicos naturales como ácidos o proteínas.

- Coloides: formados a partir de la capa que se obtiene de partículas suspendidas como es el caso de la sílice.

- Biológicos: se obtienen debido a la acción de las bacterias y los hongos.

Los factores que más influencia tienen en este aspecto son las propiedades físico-químicas, la rugosidad y la carga electrostática.

Para comenzar, se acepta generalmente que, un aumento en la hidrofiliidad de la superficie de la membrana ofrece una mayor resistencia a este fenómeno ya que muchos ensucadores son de naturaleza hidrófoba. Así que, si se forma una fina capa de agua en la superficie hidrófila, evitará que se depositen dichas sustancias hidrofóbicas haciendo que se reduzca este proceso. Sin embargo, cuando el ensucador es hidrófilo se favorecerá su deposición.

Se considera en cuanto a la carga de la superficie las fuerzas repulsivas entre la superficie de la membrana y la sustancia que trata de adherirse hacen que se vea desfavorecido el proceso de ensucamiento sobre dicha superficie externa.

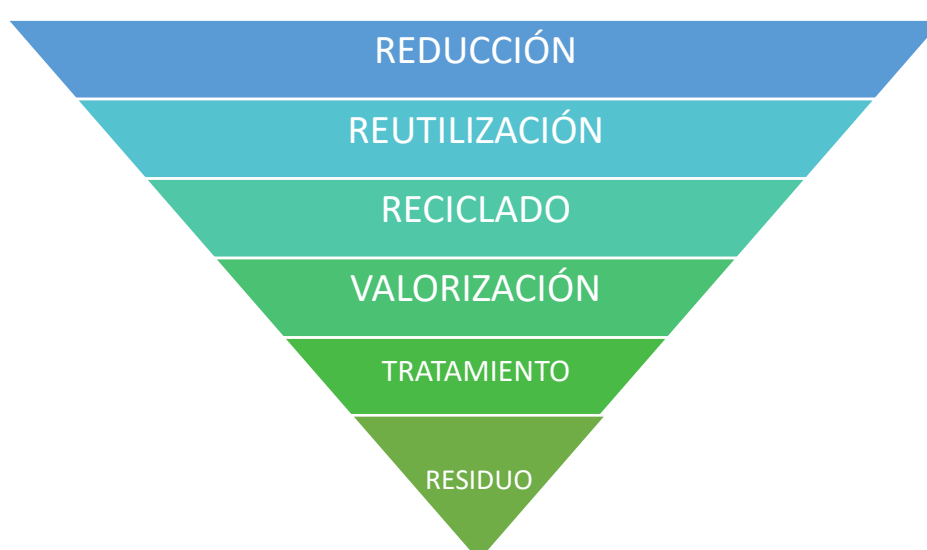
Por último, en el caso de las moléculas hidrófilas de cadena larga y superficie ligada son bastante eficaces para evitar la adsorción de las macromoléculas en la superficie de la membrana debido al fenómeno de repulsión estérica, que tiene lugar cuando las cadenas de los polímeros hidrófilos se introducen en la superficie de la membrana y hace que exista una repulsión con las proteínas hidrofóbicas que llegan hacia la superficie. (Kang, G. et al. 2012).

### **1.3.2 Medidas a tener en cuenta para solucionar el problema**

Para evitar este problema, se han aplicado diferentes métodos. Es normalmente necesario un tratamiento previo de la corriente de alimentación, ajustando tanto su pH como eliminando de ella aquellos componentes que favorecen el fenómeno del ensucamiento. Es posible también modificar parámetros de operación, como es el caso de la velocidad y la dirección de flujo. Otra opción explorada es el diseño del módulo y la arquitectura de la membrana, así las membranas más habituales son de módulos en espiral y fibras huecas. Es necesario un tratamiento periódico utilizando algún compuesto como limpiador para eliminar las sustancias que se quedan retenidas en la superficie de la membrana, como el dodecil sulfato de sodio (SDS, por su nombre en inglés *sodium dodecyl sulfate*). Desde el punto de vista de las membranas, se estudian diferentes formas de poder modificar la superficie de las mismas con el objetivo de hacer que sea menos susceptible al fenómeno de ensucamiento.

#### 1.4 Reducción del impacto medioambiental: reutilización de membranas

En las últimas dos décadas el uso de plantas de OI para el tratamiento de aguas ha crecido a pasos agigantados, así como el tamaño de las plantas dedicadas a dichos procesos de purificación. En la **Fig.4**, se representan las diferentes alternativas que pueden aplicarse a las diferentes membranas de OI ya utilizadas, ordenadas desde más preferida la que se encuentra en la parte superior, a menos preferida, la que se encuentra en la parte inferior. Por lo tanto, siempre que sea posible, el procedimiento más recomendado sería reutilizar directamente este tipo de membranas por encima de su reciclado o deposición como residuo. (Lawler, W., et al. 2012).



**Figura.4:** Orden jerárquico para las diferentes técnicas que pueden llevarse a cabo con las membranas OI usadas.

En este aspecto, este trabajo estudia la posibilidad de que las membranas usadas puedan ser reutilizadas recubriendo su superficie activa utilizando diferentes mezclas de polímeros y rellenos inorgánicos. Así, aumentaría la sostenibilidad del proceso, al aumentar la vida útil de la membrana y mejorando sus propiedades de permeabilidad y anti-ensuciamiento en la aplicación de tratamiento de aguas residuales.

#### 1.5 Recubrimientos de la superficie de membranas comerciales

Para mejorar el rendimiento de las membranas utilizadas en la industria del agua, se han desarrollado distintos recubrimientos anti-ensuciamiento, muchos de ellos basados en metales tóxicos y compuestos orgánicos que tienen efectos adversos en la

vida acuática y la salud humana. Por ello, una alternativa es modificar la superficie de la membrana con materiales favorables al medioambiente que puedan prevenir la formación de esta capa que supone una resistencia adicional al flujo de agua y aumentar la vida útil de la membrana.

Tras varios estudios con una gran variedad de monómeros, los que se consideraban más resistentes a la adherencia de las proteínas son de carácter hidrófilo, aceptores de hidrógenos, pero no donadores y eléctricamente neutros, por el motivo señalado antes. (Miller, D.J. et al. 2017).

En esta dirección, en estudios previos, se comprobó que la capacidad de anti-ensuciamiento de las membranas se mejora cuando se introducen diferentes modificadores en la superficie externa de esta, que participan de forma activa generando una capa durante el proceso de polimerización interfacial, produciendo una mejora tanto en las propiedades como en la capacidad anti-ensuciamiento de la membrana (Kang, G. et al. 2012).

Para mejorar la resistencia al ensuciamiento de las membranas utilizadas para la purificación de aguas, se ha estudiado la posibilidad de poder modificar la superficie de membranas comerciales.

Por ejemplo, el objetivo de Hydronautics fue desarrollar membranas hidrófilas para ser utilizadas en corrientes de agua con componentes que tuviesen mucha tendencia a adherirse a la superficie externa de la membrana, a partir de membranas de acetato de celulosa, cuya superficie es generalmente neutra. Tras una serie de estudios, se pudo comprobar que, aunque inicialmente se requiere una presión mayor que aquellas membranas sin recubrimiento para poder alcanzar el flujo deseado, posteriormente, se alcanza un valor estacionario de flujo a una presión inferior que en el caso de membranas sin recubrimiento. (Gerard, R. et al. 1998).

En este aspecto, la casa de membranas Millipore estudió una gran variedad de posibilidades de recubrimientos poliméricos: hidrófilos reticulados, recubrimientos multicapa, hidrófobos reticulados, recubrimientos con copolímeros, y propuso preparar una membrana compuesta formada por una membrana microporosa recubierta de una capa de un polímero hidrófilo reticulado, aplicado tanto en la superficie externa de la membrana como en el interior de los poros, mediante la exposición a una fuente de energía para purificación de agua potable (Miller, D.J. et al. 2017).



## **1.6 Nuevos materiales: membranas mixtas**

Una forma de modificación de la composición superficial de las membranas, son las membranas de matriz mixta, las cuales combinan las propiedades de la matriz polimérica, como son un alto rendimiento, flexibilidad y facilidad en la preparación, con un conjunto de propiedades únicas gracias a la incorporación de pequeñas cantidades de rellenos generalmente inorgánicos, como zeolitas, grafenos, otros materiales laminares, nanopartículas etc., que proporcionan otras propiedades, la posibilidad de controlar la hidrofiliidad, densidad de carga, estructura porosa y capacidad antimicrobiana, mejorando así la estabilidad térmica, mecánica y química de la membrana compuesta final (Ursino, C. et al. 2018).

Es importante tener en cuenta que, además de ser preciso el desarrollo de una membrana con una buena estabilidad y con un buen funcionamiento, es crucial en el diseño de las membranas tener en cuenta el aspecto económico y medioambiental. Es por ello que, en este estudio se van a utilizar polímeros de bajo coste realizados a base de materiales renovables, evitando así el uso de materiales tóxicos y procesos de preparación peligrosos. Por lo tanto, se hace necesario una búsqueda de alternativas para la creación de este tipo de membranas (Marcos-Madrado, A. et al. 2018).

En este ámbito, el quitosano (CS), derivado de la quitina, es un material de bajo coste, biocompatible, altamente hidrófilo, obtenido de recursos naturales pues es procedente del exoesqueleto de los crustáceos. El potencial del CS como agente microbiano en membranas o recubrimientos superficiales de tanques de almacenamiento de agua ha sido estudiado debido a su actividad antibacteriana y su baja toxicidad en investigación de aguas para los animales superiores y humanos. Sin embargo, la efectividad de la actividad anti-ensuciamiento depende de la acidez del agua y la presencia de compuestos orgánicos. Además, debido a sus propias características, la elevada hidrofiliidad del CS resulta en una baja resistencia mecánica. Es por ello que, con la finalidad de poder obtener una membrana más resistente, se incorpora un segundo polímero el poli(vinil) alcohol (PVA), el cual, debido a su estructura cristalina, es capaz de formar enlaces moleculares con otros polímeros como es el caso del CS. La amina primaria y el grupo hidroxilo de ambos polímeros tienen una fuerte afinidad por los metales que pueden proporcionar propiedades anti-ensuciamiento para la membrana (Shalei, E. et al. 2016).

Respecto a las nanopartículas metálicas utilizadas con este fin, el cobre es uno de los más estudiados debido a su disponibilidad, bajo coste y conductividad térmica, así como alta capacidad biocida, pero las nanopartículas de cobre son tóxicas en agua a concentraciones elevadas. Sin embargo, la gran adherencia que presentan el CS y el PVA por los iones de Cu podría prevenir la migración de cobre al agua. Es por ello que, estos polímeros a su vez han sido modificados introduciendo nanopartículas metálicas y cationes metálicos intercambiados en la estructura de diferentes rellenos inorgánicos laminares nanoporosos, como son el AM-4 y el UZAR-S3, estructura que consiste en capas con cationes intercambiables de  $\text{Na}^+$  situados entre el espacio de las capas. En el caso del AM-4, este está formado por diferentes octaedros de  $\text{TiO}_6$  y tetraedros de  $\text{SiO}_4$  que forman capas perpendiculares. (Casado, C. et al. 2011). La introducción de rellenos inorgánicos permite mejorar la estabilidad mecánica, química y térmica sin reducir la capacidad de intercambio iónico (García-Cruz, L. et al. 2015).

## **2. OBJETIVOS**

En este contexto, los objetivos de este trabajo fin de grado, enmarcados en la línea de investigación del grupo “Desarrollo de procesos químicos y control de contaminantes, DePRO” en el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria, “Intensificación Sostenible de Procesos con Membranas”, son:

- Preparación de membranas compuestas a partir de recubrimientos superficiales sostenibles sobre membranas comerciales de Poliamida (PA) y Acetato de Celulosa (CA) a partir de una mezcla equimolar de CS y PVA y diferentes tipos de rellenos laminares intercambiados con nanopartículas de cobre.
- Caracterización de la permeabilidad de agua pura de las membranas en función de la presión.
- Caracterización de la resistencia de la membrana al ensuciamiento.
- Caracterización mediante ATR-FTIR de la superficie de las membranas desarrolladas antes y después del ensuciamiento.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1 Soporte de las membranas

Para caracterizar los materiales selectivos seleccionados, se prepararon primero las MMMs como membranas sin soporte, pero no fue posible obtener una membrana sin defectos de las dimensiones de la celda de permeación siendo necesaria una superficie de 140 m<sup>2</sup>. Por tanto, se estudiaron distintos tipos de soportes para estos recubrimientos, y al final se optó por utilizar como soporte diferentes membranas de OI comerciales para observar el efecto de la modificación superficial de las mismas (Kang, G. et al. 2012). Se utilizaron dos tipos de membranas comerciales habituales en el tratamiento de agua potable: unas fabricadas de acetato de celulosa (CA) y otras que estaban compuestas por una capa delgada de poliamida (PA). Este procedimiento, además, permitió reutilizar membranas ya utilizadas para otros experimentos de purificación de efluentes acuosos, por lo tanto, se contribuye a la sostenibilidad del planeta aplicando el principio de economía circular en el cual se trata de reducir el consumo reutilizando los productos siempre y cuando sea posible (Lawler, W. et al. 2012). Todos los ensayos realizados se encuentran en la **Tabla A1** del **Anexo**.

##### 3.1.1 Materiales y reactivos para los recubrimientos

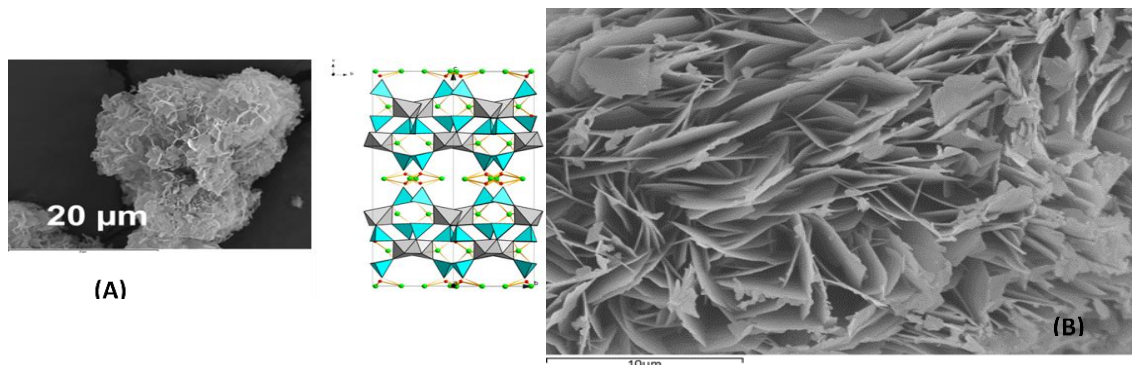
La base de los recubrimientos superficiales para modificar la superficie de las membranas comerciales son los dos polímeros estudiados en el grupo de investigación DePRO, el CS (obtenido de Sigma Aldrich, España) y el poli(vinil) alcohol (PVA) (también obtenido de Sigma Aldrich, España).

Como rellenos para controlar las propiedades hidrófilas, mecánicas y antiensuciamiento de estos materiales poliméricos se han utilizado dos tipos de materiales:

- Nanopartículas de cobre, cuyo tamaño de partícula varía entre los 60-80 nm (Sigma Aldrich, España).

- Dos tipos de silicatos nanoporosos laminares con estructura microporosa, el titano-silicato AM-4 y el estaño-silicato UZAR-S3 (Casado, C. et al. 2011; Rubio, C. et al., 2014) cuya imagen al microscopio electrónico de la estructura de los dos sólidos laminares se visualiza en la **Fig.5**. Para la síntesis de los materiales laminares utilizados como rellenos de los materiales poliméricos, en el caso del AM-4, se utiliza una base de

silicato de sodio, óxido de titanio (IV), anatasa (Sigma Aldrich, España). En el caso de la síntesis de UZAR-S3, se requiere utilizar cloruro de estaño (II) di-hidratado (Sigma Aldrich, España), en vez del óxido de titanio. Ambos han sido intercambiados en el laboratorio con  $\text{Cu}^{+2}$ .



**Figura.5:** Imagen de microscopía electrónica de barrido y estructura del titanosilicato laminar AM-4 (Casado, C. et al. 2011) y del estaño silicato laminar UZAR-S3 (Rubio, C. et al. 2014), utilizados como soporte del cobre intercambiado en este trabajo.

Otros compuestos utilizados son ácido acético (glacial) para las disoluciones de CS y pastillas de hidróxido de sodio para el tratamiento de neutralización de las membranas (Sigma Aldrich, España). Además, fue necesaria la utilización de agua ultra pura destilada en la Universidad de Cantabria.

### 3.2 Preparación de los sólidos laminares

#### 3.2.1 Síntesis de AM-4

Se llevó a cabo mediante el método usado con anterioridad, en el cual se pesaron 10,05g de disolución de silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) que se mezclaron con 1,42 g de NaOH y 6,55 mL de agua ultra pura. Posteriormente, se añadieron 0,77 g de  $\text{TiO}_2$ , dando lugar a una mezcla en la cual se debe tener en cuenta el valor del pH que se alcanza, que es de 12,1. Además, se requiere añadir entorno a un 0,5% de la masa total de AM-4 previamente sintetizado, que en este caso se corresponde a unos 0,08g con objeto de favorecer la cristalización. La mezcla permanece 1h en agitación a temperatura ambiente antes de ser introducida en autoclave, que contiene un vaso alineado de teflón, para llevar a cabo la reacción durante 6 h a 230 °C. Una vez transcurrido este tiempo, el producto se filtra y lava con unos 50 mL de agua desionizada 3 veces. Para finalizar, se seca en una estufa a 70 °C (Marcos-Madrado, A. et al. 2018).

### 3.2.2 Síntesis de UZAR-S3

En este caso, se preparó la misma disolución inicial de 10,05g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 1,42 g de NaOH y 6,55 mL de agua ultra pura. Se añadieron 2,41 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Se mantuvo agitando a temperatura ambiente durante 1,5h. Para que se lleve a cabo la reacción, también será necesario introducir el producto obtenido de la mezcla en autoclave para ser mantenido en el interior de una estufa a 230 °C durante 96h. A continuación, se procede a filtrar y lavar con agua desionizada. Por último, se seca en una estufa de convección a 70 °C para obtener el producto final.

En las **Fig. A1** y **Fig. A2** del **Anexo** se puede observar las gráficas del análisis de Rayos-X de los respectivos sólidos laminares sintetizados.

### 3.2.3 Intercambio con Cu

Una vez se han preparado ambos rellenos, se intercambian los iones de  $\text{Na}^+$  de su estructura por  $\text{Cu}^{+2}$ . La adición de este ion se llevará a cabo con una disolución de 10 mL M de Nitrato de Cobre (II), en un matraz de 50 mL en el cual, por lo tanto, será necesario pesar 0,116 g de nitrato en el volumen deseado. (Pérez-Carvajal, J. et al. 2012). Posteriormente, se añaden 500 mg del silicato laminar que se desea intercambiar, y se mide la evolución del pH de la disolución mientras se produce el intercambio, durante unos minutos midiéndose cada 10 s, corroborando que el intercambio ha finalizado, al observar que, tras cierto tiempo de agitación, el pH se mantiene constante, lo que significa que se ha alcanzado el equilibrio.

En la **Fig.A3** del **Anexo** puede observarse la evolución que sigue el pH en función del tiempo con ambos tipos de silicatos.

Como se puede observar en el gráfico representado, el proceso de intercambio requiere más tiempo en el caso del AM-4, pues el tiempo necesario para que el valor del pH se estabilice es superior de acuerdo con los resultados previos. (Marcos-Madrado, A. et al. 2018).

## 3.3 Preparación de la membrana

Además de sintetizar los rellenos inorgánicos, para la obtención de la membrana se disuelven primero los dos polímeros utilizados: CS y PVA, según el método

desarrollado en el laboratorio (Marcos-Madrado, A. et al. 2018). Respecto a la de CS, se prepara una disolución de un 1% en ácido acético a un 2% en peso en agua. Se deja agitando durante 24h. En el caso del PVA, se requiere una concentración de un 4% en peso, en agua. Éste debe dejarse en agitación durante 24h a 80°C. Tras la agitación, se filtran a vacío para eliminar las posibles impurezas residuales que no se hubiesen disuelto.

Una vez listas las disoluciones de los dos polímeros, se prepara una mezcla equimolar de ambos. Para cubrir la superficie de la membrana comercial de 140 cm<sup>2</sup> se requieren 40 g de disolución, es decir, 32 g de la solución de CS y 8 g de la solución de PVA. Con el objetivo de obtener una mezcla lo más homogénea posible, se agitan durante 24h a temperatura ambiente en bote cerrado.

Una vez obtenida la mezcla homogénea, se añaden los diferentes rellenos. En el presente trabajo, la cantidad de carga de rellenos utilizada ha sido del 10% respecto del total del sólido, a partir de estudios previos (Marcos-Madrado, A. et al. 2018). Dicha cantidad se dispersa en 2 mL de agua ultra pura que, posteriormente, se introduce en la mezcla de polímeros y se agita durante otras 24h a temperatura ambiente. Por último, en un baño de ultrasonidos, se degasifica durante unos 5 min para evitar la formación de burbujas al realizar el recubrimiento o *casting* de las diferentes mezclas sobre las membranas utilizadas como soporte colocadas sobre placas de vidrio lisas y limpias, utilizando una cuchilla *Doctor Blade* con una apertura de 0,150 mm. Se deja evaporar el disolvente en una campana de extracción.

Para la activación de la membrana esta se sumerge en una disolución 1M de NaOH durante 1h. A continuación, se lava varias veces con agua ultra pura para eliminar el exceso de NaOH. Por último, se seca en una estufa a 40 °C durante 1h. Finalmente, se sumergen las membranas una vez secadas durante 24h en una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 M para mejorar la estabilidad de la matriz polimérica de CS:PVA.

En la *Tabla 2* se observan todas las membranas estudiadas en este trabajo.

**Tabla 2:** Listado de las membranas preparadas y caracterizadas en este TFG.

Clasificación	Nombre	Tipo de relleno	Carga de relleno
Comercial	CA	-	-
	PA	-	-
Polimérica	CS:PVA/CA	-	-
	CS:PVA/PA	-	-
Nanopartículas (NPs)	1CuCS:PVA/CA	Cu	1
Silicatos Laminares	10CuAM-4CS:PVA/CA	AM-4 con Cu	10
	10CuUZAR-S3CS:PVA/CA	UZAR-S3 con Cu	10
	10CuAM-4CS:PVA/PA	AM-4 con Cu	10
	10CuUZAR-S3CS:PVA/PA	UZAR-S3 con Cu	10

#### 4. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS MEMBRANAS

##### 4.1 Capacidad de retención de agua (WU)

En este caso, se mide el peso de las membranas preparadas tanto en húmedo ( $W_{wet}$ ) como en seco ( $W_{dry}$ ), con el fin de calcular la diferencia de peso de la membrana antes y después de la hidratación. El peso en seco se obtiene directamente de la membrana tras el tratamiento y para obtener el peso húmedo bastará con sumergir la membrana en agua desionizada durante 24h a temperatura ambiente, eliminando posteriormente el exceso de agua en la superficie a través de papel de secado.

Para obtener el porcentaje de WU en las membranas exclusivamente comerciales, la expresión utilizada aparece representada en la Ecuación 1:

$$WU (\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} * 100 \quad (1)$$

Sin embargo, para las membranas compuestas preparadas será necesario utilizar la Ecuación 2, basada en Higa, M. et al. (2013) que corrige la influencia del PVA añadiendo el término de la densidad del agua (1,0) y del PVA (1,3) al cálculo mencionado.

$$WU (\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{\frac{W_{wet} - W_{dry}}{1.0} + \frac{W_{dry}}{1.3}} * 100 \quad (2)$$

##### 4.2 Estudio del hinchamiento de la membrana

Para determinar la capacidad de hinchamiento dimensional de las diferentes membranas estudiadas, se mide el espesor de dichos elementos tanto en húmedo ( $D_{wet}$ )

así como en seco ( $D_{dry}$ ), tal y como se describe en el estudio realizado por Freger, C. et al. en 2005, obteniendo el porcentaje de hinchamiento o *swelling* mediante la Ecuación 3:

$$SD (\%) = \frac{D_{wet} - D_{dry}}{D_{dry}} * 100 \quad (3)$$

#### 4.3 Caracterización superficial mediante ATR-FTIR

En las membranas de OI utilizadas en la filtración de aguas, es importante comprender las propiedades físico-químicas de la composición de la superficie de la membrana para poder controlar el fenómeno de ensuciamiento y determinar el flujo a través de la membrana, y la estabilidad de ambos con el tiempo. Esto hace una de las técnicas de caracterización más utilizadas para el estudio de las propiedades, ensuciamiento y degradación de la superficie de las membranas sea la de reflexión total atenuada de Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR).

Esta técnica, en función del número de ondas incidentes y del ángulo incipiente, proporciona una mayor penetración y resolución que otras de las posibles técnicas microscópicas de caracterización. Aunque se trata de una técnica que no proporciona datos de carácter cuantitativo, es utilizada aisladamente siendo capaz de proporcionar detalles cualitativos comparando los diferentes grupos funcionales presentes en la superficie estudiada. (Tang, C.Y. et al., 2006).

El equipo utilizado, representado en la **Fig.A4** del **Anexo**, es un espectrómetro *PIKE technologies GladiATR Spectrum 65 FTIR*, ubicado en el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria. Este análisis se llevó a cabo antes y después del ensuciamiento de la membrana y posteriores medidas de filtración para comprobar los cambios producidos en la superficie externa de la membrana.

### 5. ANÁLISIS DE PERMEABILIDAD DE AGUA

#### 5.1 Permeabilidad de agua de las membranas preparadas

Una vez se han preparado las membranas, se analiza su permeabilidad al agua comparando los datos obtenidos de las diferentes membranas con recubrimiento con las membranas comerciales usadas como soporte.



Para las medidas se utilizó el equipo SEPA C F II, una celda de membrana conectada a una bomba centrífuga, un tanque de 200L de capacidad para trabajar en estado estacionario y manómetros para medir la presión de retenido y permeado.

El procedimiento de trabajo comienza dejando la membrana sumergida en agua ultra-pura durante 24 h antes de comenzar el experimento. Posteriormente, la membrana se introduce en el módulo con la parte de alimentación hacia debajo. El equipo de filtración y el módulo pueden verse en la **Fig.A5** del **Anexo**.

Para poner el equipo en marcha, se aplica una presión al módulo, comprendida entre 55-60 bar. Es primordial controlar que dicho valor de presión se mantenga dentro de ese intervalo durante todo el experimento, para evitar fugas durante la medida.

El siguiente paso será encender la bomba centrífuga que permite aplicar la presión a la membrana con las llaves de paso completamente abiertas. Una vez transcurridos unos minutos para que todos los conductos se llenen de agua y evitar que se produzca sobrepresión en el módulo, se aplica la presión deseada del experimento a la membrana, elevando la presión suavemente para no sobrecargar el sistema.

Se tomarán medidas a presiones de 40, 30, 20 y 10 bar. Se deja que el agua circule por los conductos un mínimo de entre 15-20 min a cada presión para asegurarse de que el valor del flujo recogido sea constante. Entonces se tomará muestras de retenido y permeado anotando el tiempo durante el cual se toma la muestra, para calcular el flujo. Estas medidas se repetirán al menos dos veces para cada membrana. Para obtener la permeabilidad se aplicará la Ecuación 4:

$$J_w = \text{Permeabilidad} \cdot \Delta P \quad (4)$$

## 5.2 Efecto del ensuciamiento en el flujo de agua a través de la membrana

Con objeto de estudiar cómo influye en el flujo de agua el ensuciamiento de la membrana, se ha utilizado el ensuciador modelo albúmina de suero bovino (BSA, en inglés), un tipo de proteína extraída del suero bobino, utilizada por su alta adherencia para acelerar el estudio del comportamiento de membranas ante el ensuciamiento a largo plazo, con un peso molecular esperado de unos 66 kDa con un pH cercano a 4,7. Se trata de un ensuciador orgánico que se presenta en forma de polvo, (Sigma-Aldrich, España) del cual se prepara una disolución de 1 g/L en un matraz aforado de 1 L (Seng-Ang, W. et al. 2007).

Con el fin de que todas las membranas tengan un tratamiento similar, todas son sumergidas en una cantidad determinada de la disolución de BSA a pH 7 durante 24h. Transcurrido este periodo de tiempo, se procede a lavar exhaustivamente la membrana con agua ultra-pura para eliminar el exceso de proteína.

Entonces, se realiza el experimento de filtración en el equipo utilizado anteriormente. En este caso, se medirá el flujo a través de la membrana a la presión de 10, por un menor requerimiento energético y una mayor facilidad de comparación con datos de la bibliografía. Se realizarán medidas durante 15 min a la misma presión hasta alcanzar un valor de flujo estacionario.

## 6. RESULTADOS

### 6.1 Capacidad de adsorción de agua e hinchamiento

Los resultados de la retención de agua obtenidos aparecen representados en la **Tabla 3**.

**Tabla.3:** Capacidad de retención de agua expresada en porcentaje para las diferentes membranas analizadas

Membrana	$W_{dry}(g)$	$W_{wet}(g)$	WU (%)
CA	3,68	4,23	14,95 (*)
CS:PVA/CA	4,73	5,31	13,75
CuCS:PVA/CA	5,86	6,30	8,89
CuAM-4CS:PVA/CA	6,27	7,09	14,53
CuUZAR-S3CS:PVA/CA	5,93	6,56	12,14
PA	2,65	3,08	16,04 (*)
CS:PVA/PA	4,47	5,10	15,40
CuAM-4CS:PVA/PA	3,95	4,70	19,84
CuUZAR-S3CS:PVA/PA	3,80	4,27	13,77

(\*) En el caso de membranas comerciales se utilizó la Ecuación (1)

Al igual que en el estudio realizado previamente por Marcos-Madrazo, A. et al. (2018), se puede observar en la **Tabla 3** que la capacidad de retención es mayor en el caso de las membranas cuyo recubrimiento contiene CuAM-4 como relleno sobre cualquiera de los dos tipos de membranas comerciales utilizadas. A su vez, se observa que la membrana de 10CuAM-4CS:PVA/PA tiene una mayor afinidad con el agua, lo que

hace que su capacidad de retención de agua sea mayor que las membranas comerciales. Esto corrobora el comportamiento neutro de la membrana comercial de CA en comparación con la membrana compuesta de PA, que, según la bibliografía es considerada hidrófila

Este cálculo se utiliza para determinar la hidrofiliicidad de la propia membrana y se relaciona con la resistencia mecánica mediante el parámetro de hinchamiento dimensional, SD, según la Ecuación (3), representado en la **Tabla 4**.

**Tabla.4:** Medidas experimentales del espesor de las membranas preparadas y capacidad de hinchamiento

Membrana	D <sub>dry</sub> (mm)	D <sub>wet</sub> (mm)	SD (%)
CA	0,127	0,134	5,238
CS:PVA/CA	0,152	0,166	8,733
CuCS:PVA/CA	0,142	0,145	2,113
CuAM-4CS:PVA/CA	0,168	0,190	12,698
CuUZAR-S3CS:PVA/CA	0,160	0,171	6,895
PA	0,121	0,144	19,502
CS:PVA/PA	0,166	0,168	1,147
CuAM-4CS:PVA/PA	0,157	0,172	9,345
CuUZAR-S3CS:PVA/PA	0,145	0,171	17,515

Se puede comprobar que el grado de hinchamiento de las membranas soportadas en PA es superior al de membranas soportadas en CA corroborando la bibliografía estudiada que afirma que las primeras tienen un carácter más hidrófilo. (Gerard, R. et al, 1998).

De igual modo que en el estudio de Marcos-Madrado, A. et al. (2018), las membranas que contienen como relleno el 10CuUZAR-S3 presentan un mayor grado de hinchamiento o deformación aun como recubrimiento de una membrana de PA. Sin embargo, cuando la membrana comercial utilizada como soporte es la de CA, se obtiene un valor inferior de hinchamiento, que se corresponde con una mayor resistencia mecánica y estabilidad del recubrimiento de 10CuUZAR-S3CS:PVA sobre membranas de CA que sobre PA, dándose la situación de que se despegase la capa superficial del soporte de PA después de los experimentos de filtración, lo que no ocurre cuando el soporte utilizado es CA.

## 6.2 Permeabilidad de agua

Para caracterizar una membrana compuesta en tratamiento de aguas, es necesario obtener los datos de permeabilidad de agua pura, a partir de los datos del flujo de permeado, en unidades de L/m<sup>2</sup>h en función de la presión transmembranal (TMP), el valor medio entre la presión del retenido y el permeado, como Idarraga-Mora, J.A. et al. (2018). En este aspecto, para obtener el resultado de la permeabilidad en agua se representan dichos datos en función de la presión y la pendiente correspondiente a dicha gráfica será el valor de permeabilidad deseado que, según la ecuación se cumple que las unidades son de L/m<sup>2</sup>hbar.

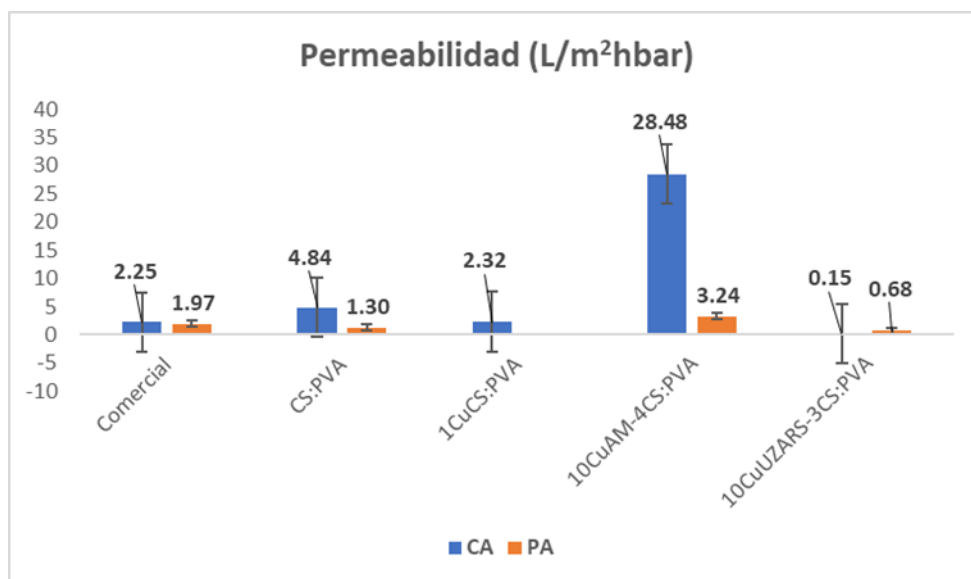
Los resultados han sido caracterizados y representados para las membranas utilizadas con sus diferentes recubrimientos. Es importante destacar que para cada membrana el experimento ha sido repetido entre 2 y 6 veces con objeto de disminuir la influencia del error experimental, utilizando en el cálculo de la permeabilidad solo aquellas mediciones reproducibles. En las **Fig.A6-A7** del **Anexo** se recogen todas las gráficas utilizadas para caracterizar la permeabilidad de las diferentes membranas.

**Tabla.5:** Coeficiente de permeabilidad para las diferentes membranas en un valor promedio junto con la desviación estándar de dicho valor.

Membrana	Permeabilidad (L/m <sup>2</sup> hbar)
CA	2,248 ± 0,184
CS:PVA/CA	4,84 ± 0,969
1CuCS:PVA/CA	2,324 ± 0,757
10CuAM-4CS:PVA/CA	28,476 ± 4,32
10CuUZAR-S3CS:PVA/CA	0,151 ± 0,006
PA	1,973 ± 0,01
CS:PVA/PA	1,302 ± 0,044
10CuAM-4CS:PVA/PA	3,244 ± 0,706
10CuUZAR-S3CS:PVA/PA	0,675 ± 0,076

A través de los diferentes resultados gráficos obtenidos se corrobora en primer lugar que, al aumentar la presión que actúa como fuerza impulsora, se produce un aumento del flujo de agua a través de la membrana, corroborando estudios previos (Takahashi, T. et al. 2006). Los coeficientes de permeabilidad de agua se recogen en la **Tabla 5** y en la **Fig. 7** se puede observar una comparativa de forma visual en función de

los dos tipos de membranas comerciales para el valor de la permeabilidad promedio en función de los diferentes experimentos que han sido repetidos.



**Figura.6:** Comparativa del coeficiente de permeabilidad para las diferentes membranas preparadas sobre CA (azul) frente a las de PA (naranja).

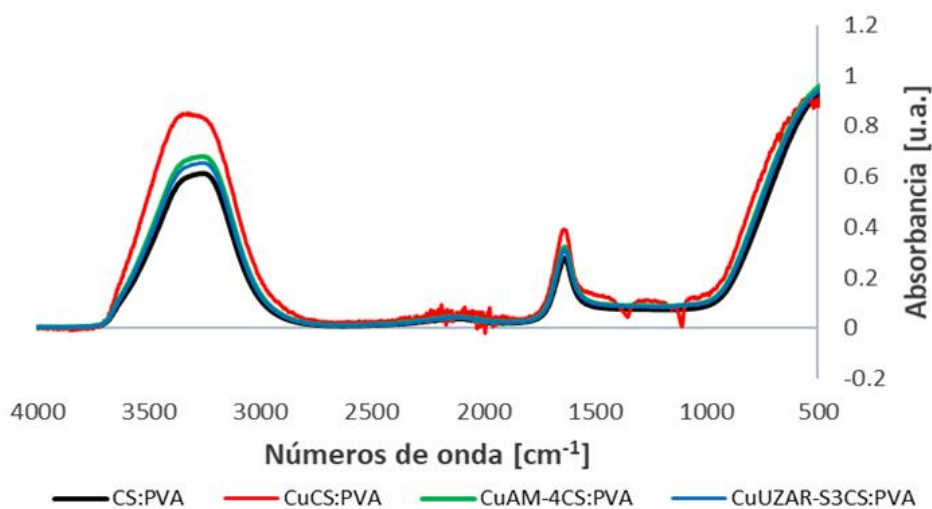
En la **Fig.6** se observa cómo el flujo de agua es mayor para las membranas con recubrimiento de CS:PVA respecto de las membranas comerciales, siendo más evidente cuando el soporte es una membrana de CA. A su vez, la membrana que mayor flujo proporciona es la del recubrimiento de 10CuAM-4CS:PVA. Esto se corresponde con la elevada gran afinidad por el agua de este titanosilicato, observado también en este trabajo.

Por el contrario, la membrana con menor coeficiente de permeabilidad de agua es la del recubrimiento de 10CuUZAR-S3CS:PVA, que podría relacionarse con que la distribución de las láminas de este estañosilicato laminar haya generado una barrera que impida el paso de agua, reduciéndose así el flujo de agua pura a través de la membrana incluso a valores por debajo del propio valor de la membrana comercial. Esto se relaciona con el mayor hinchamiento de este material de recubrimiento que se expande más allá del soporte de la membrana comercial.

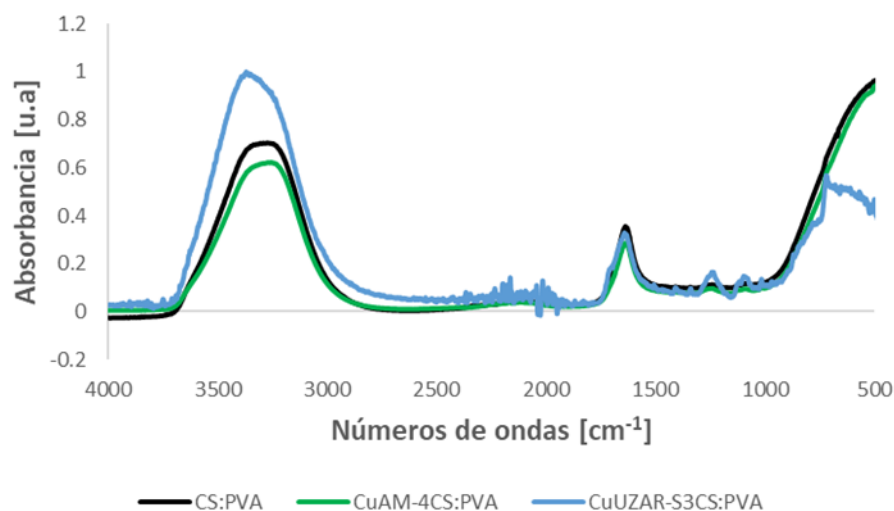
### 6.3 Caracterización superficial mediante ATR-FTIR

Esta técnica va a permitir comparar la composición química de la superficie de las diferentes membranas compuestas preparadas antes y después de haber sido sometidas al ensuciamiento, en función de la composición del recubrimiento y comparar con los resultados de capacidad de retención de agua e hinchamiento de la membrana.

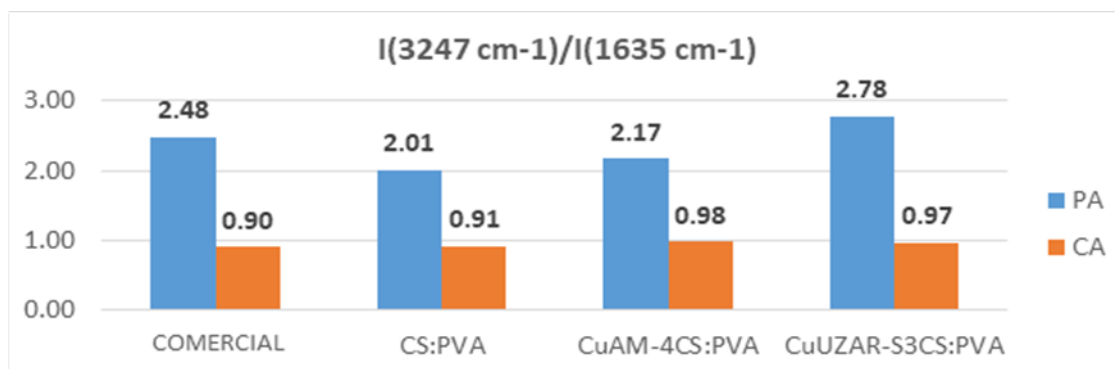
Las **Fig.7** muestran los espectros de ATR de las membranas compuestas sobre membranas comerciales de CA y PA, donde se puede apreciar la gran hidrofiliicidad de los materiales, observando el incremento de la absorbancia de la banda a  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del grupo funcional  $\text{-OH}$  (Shi, Q. et al. 2013). Calculamos el cociente de intensidades de absorbancia de las bandas a  $3400\text{ cm}^{-1}$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$ , según el trabajo de Freger, V. et al. (2005) obteniendo representados en el diagrama de barras de la **Fig.8**, del orden de magnitud de los resultados de Freger, V. et al. (2005) y en correspondencia con las observaciones del carácter hidrófilo de los recubrimientos en relación con los parámetros de hinchamiento y WU.



(A)



**Figura. 7:** Espectros de ATR-FTIR de las membranas soportadas en CA (A) y PA (B) recubiertas con materiales CS:PVA sintetizados en este trabajo.

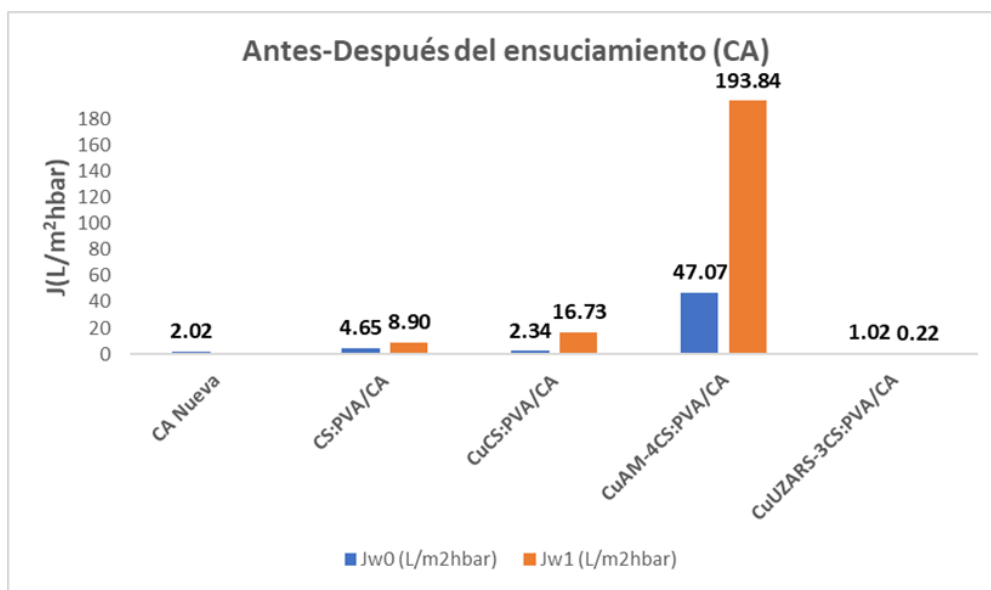


**Figura 8:** Cociente de la intensidad de la banda a  $3400\text{ cm}^{-1}$  respecto de la intensidad de la banda de  $1640\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de ATR-FTIR de las membranas compuestas sobre membranas comerciales de CA (naranja) y PA (azul).

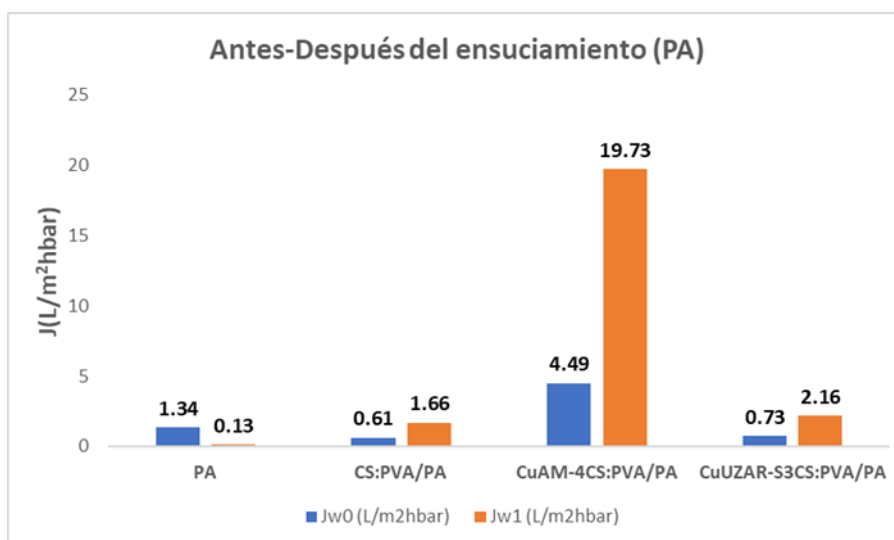
### 6.3 Análisis del ensuciamiento de las membranas.

Para estudiar el efecto que tiene el ensuciamiento en las membranas, estas se sumergieron en una disolución de BSA durante 24 h, a pH 7, y se midió el flujo de agua a 10 bar hasta alcanzar el estado estacionario. En este caso, en la mayoría de las membranas fue suficiente con llevar a cabo el procedimiento durante 60 min. En los gráficos que aparecen en la **Fig.9**, se representan los valores de permeabilidad de agua de las membranas soportadas en CA y PA, a 10 bar antes y después del ensuciamiento.

Se comprueba que tanto para las membranas de CA como de PA, en ambos casos, el recubrimiento de CS:PVA de este trabajo produce un aumento del flujo de agua incluso después del ensuciamiento, atribuido al aumento en la hidrofiliidad de los materiales, sobre todo aquellos en los que el Cu está intercambiado en silicatos laminares. Esta hidrofiliidad ralentiza la formación de la capa adherida que suponga resistencia adicional al transporte de agua a través de la membrana y además, que la estructura laminar de los rellenos, que podrían ser capaces de reforzar la estructura de la propia membrana ante el ensuciamiento.



(A)



(B)

**Figura.9:** Comparativa de la permeabilidad de la membrana antes y después del procedimiento de ensuciamiento para las membranas preparadas sobre CA (A) y PA (B).



Además, es posible que el CS sea capaz de reducir el fenómeno del ensuciamiento al introducir cobre, sobre todo soportado en los materiales laminares, en consonancia con las observaciones de Qi, L. et al. (2004), quienes observaron que la actividad antibacteriana del CS aumentaba al introducir NPs de Cu.

Para observar la influencia del ensuciamiento en la superficie de las membranas se realizaron los espectros de ATR recogidos en **Fig.A6** a la **Fig.A12** del **Anexo**. Sobre las membranas comerciales de CA y PA, respectivamente, antes y después de los ensayos de ensuciamiento en la disolución de BSA se destaca la presencia de un pico adicional atribuido a la adherencia del ensuciador. Por tanto, la relación entre el valor de absorbancia de este pico para las diferentes membranas compuestas preparadas con diferentes rellenos con cobre y las membranas compuestas con el recubrimiento de CS:PVA, se utiliza como una medida del grado de ensuciamiento de las membranas, recogido en la **Tabla 6**. Se observa una disminución en dicho valor porcentual, lo que se traduce en una disminución de la influencia del ensuciamiento en las membranas.

**Tabla.6:** Grado de ensuciamiento de las membranas soportadas en CA y PA en relación a la membrana recubierta con polímero puro.

MEMBRANA	CA		PA	
	A [u.a]	COCIENTE(%)	A [u.a]	COCIENTE(%)
CS:PVA/CA	0,230	100%	0,20	100%
1CuCS:PVA/CA	0,212	99%		
10CuAM-4CS:PVA/CA	0,144	93%	0,173	87%
10CuUZAR-S3CS:PVA/CA	0,204	98%	0,192	96%

## 7. CONCLUSIONES

Tras haber realizado los estudios que se han ido mencionando a lo largo de este proyecto, se puede concluir de la siguiente manera:

-Como gran parte de las membranas comerciales que se han utilizado como soporte han sido previamente utilizadas para otro tipo de caracterizaciones, se puede llegar a la conclusión de que las membranas comerciales de OI puede ser reutilizadas para filtración de agua, contribuyendo así a la sostenibilidad del planeta y suponiendo un aumento en la vida útil de la membrana.

-De la caracterización del flujo de agua de las diferentes membranas, se puede corroborar que la que mayor permeabilidad proporciona es la membrana recubierta con 10CuAM-4CS:PVA sobre membranas comerciales de CA, algo que cabe esperar pues, se trata del recubrimiento más hidrófilo de los estudiados.

-Es importante también mencionar que el recubrimiento de membranas con los materiales estudiados en este trabajo produce un aumento del flujo incluso después del ensuciamiento con BSA, relacionado con el carácter hidrófilo de los recubrimientos, especialmente cuando el Cu está intercambiado en los silicatos laminares, lo que ralentiza el ensuciamiento de las membranas durante el proceso de filtración sin deteriorar las propiedades de transporte y mecánicas.

-El grado de ensuciamiento de la superficie de la membrana se puede estimar mediante la técnica ATR-FTIR, observando un pico adicional debido a la presencia de BSA, que permite observar cómo su valor disminuye al comparar las membranas recubiertas con CS:PVA con los rellenos de CuUZAR-S3 y CuAM-4, con la membrana recubierta con CS:PVA sin relleno.

## REFERENCIAS

Casado, C.; Ambroj, D.; Mayoral, A.; Vispe, E.; Téllez, C.; Coronas, J.; Synthesis, swelling, and exfoliation of microporous lamellar titanasilicate AM-4, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4, 2247–2253. doi:10.1002/ejic.201100152.

Freger, V.; Bottino, A.; Capannelli, G.; Perry, M.; Gitis, V.; Belfer, S.; Characterization of novel acid-stable NF membranes before and after exposure to acid using ATR-FTIR, TEM and AFM. *J. Membr. Sci.* **2005**, 256, pp. 134-142.

Friess, K.; Lanč, M.; Pilnáček, K.; Fíla, V.; Vopička, O.; Sedláková, Z.; Cowan, M.G.; McDanel, W.M.; Noble, R.D.; Gin, D.L.; Izak, P.; CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of ionic-liquid-based epoxy-amine ion gel membranes under mixed feed conditions relevant to biogas processing. *J. Membr. Sci.* **2017**, 528, pp. 64-71.

García-Cruz, L.; Casado-Coterillo, C.; Iniesta, J.; Montiel, V.; Irabien, Á. Preparation and characterization of novel chitosan-based mixed matrix membranes resistant in alkaline media. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132, 42240.

Gerard, R.; Hachisuka, H.; Hirose, M.; New membrane developments expanding the horizon for the application of reverse osmosis technology. *J. Desal. Sci.* **1998**, 119, pp. 47-55.

Geise, G.M.; Paul, D.R.; Freeman, B.D.; Fundamental water and salt transport properties of polymeric materials. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39, pp. 1-42.

Higa, M.; Koba-yashi, M.; Kakihana, Y.; Jikihara, A.; Fujiwara, N.; Charge mosaic membranes with semi-interpenetrating network structures prepared from a polymer blend of poly (vinyl) alcohol and polyelectrolytes. *J. Membr. Sci.* **2013**, 428, pp. 267–274.

Kang, G-D.; Cao, Y-M.; Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment. *J. Water Res. Sci.* **2012**, 46, pp. 585-597.

Lawler, W.; Bradford-Hartke, Z.; Cran, M.J.; Duke, M.; Leslie, G.; Ladewig, B.P.; Le-Clech, P. Towards new opportunities for reuse, recycling and disposal of used reverse osmosis membranes. *J. Desal. Sci.* **2012**, 299, pp. 103-106.

Marcos-Madrado, A.; Casado-Coterillo, C.; García-Cruz, L.; Iniesta, J.; Simonelli, L.; Sebastián, V.; Encabo-Berzosa, M.; Arruebo, M.; Irabien, A; Preparation and Identification of Optimal Synthesis Conditions for a Novel Alkaline Anion-Exchange Membrane. *J. Polym. Sci.* **2018**, 10, 913, pp. 1-16.

Miller, D.J.; Dreyer D.R.; Bielawski, C.W.; Paul, D.R.; Freeman, B.D.; Surface modification of water purification membranes. *J. Angew Chem.* **2017**, 56, pp. 4662-4676.

Pérez-carvajal, J.; Lalueza, P.; Casado, C.; Téllez, C.; Coronas, J.; Layered titanasilicates JDF-L1 and AM-4 for biocide applications. *Appl. Clay Sci.* **2012**, 56, pp. 30–35.

Qi, L.; Xu, Z.; Jiang, X.; Hu, C.; Zou, X.; Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles. *Carboh. Res. Sci. Direct.* **2004**, 339, pp. 2693-2700.

Rubio, C.; Murillo, B.; Casado-Coterillo, C.; Mayoral, Á.; Téllez, C.; Coronas, J.; Berenguer-Murcia, Á.; Cazorla-Amorós, D.; Development of exfoliated layered stannosilicate for hydrogen adsorption. *Int. J. Hydro. Energy*. **2014**, 39, pp. 13180-13188.

Salehi, E.; Daraei, P.; Arabi-Shamsabadi, A.; A review on chitosan-based adsorptive membranes. *Carboh. Polym. Sci*. **2016**, 152, pp. 419-432.

Seng-Ang, W.; Elimelech, M.; Protein (BSA) fouling of reverse osmosis membranes: Implications for wastewater reclamation. *J. Membr. Sci*. **2007**, 296, pp. 83-91.

Takahashi, T.; Imai, M.; Suzuki, I.; Water permeability of chitosan membrane involved in deacetylation degree control. *Biochemical Eng. J*. **2007**. 36, pp. 43-48.

Tang, C.Y.; Kwon, Y.N.; Leckie, J.O.; Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes—A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements. *J. Membr. Sci*. **2007**, 287, pp. 146-156.

Ursino, C.; Castro-Muñoz, R.; Drioli, E.; Gzara, L.; Albeirutty, M.H.; Figoli, A.; Progress of Nanocomposite Membranes for Water Treatment. *J. Membr. MDPI*. **2018**, 8,18, pp. 1-40.

Wijmans, J.G.; Baker R.W.; The solution-diffusion model: a review. *J. Membr. Sci*. **1995**, 107, pp. 1-4.

## NOMENCLATURA

CA: Acetato de celulosa.

CS: Quitosano (por su nombre en inglés, chitosan).

Cu: Cobre.

D<sub>dry</sub>: Espesor seco.

D<sub>wet</sub>: Espesor húmedo.

MF: Microfiltración.

MMM: Membrana de matriz mixta.

NF: Nanofiltración.

NPs: Nanopartículas.

OI: Ósmosis inversa.

PA: Poliamida.

PTMSP: poly trimetil-silil-1-propino

PVA: Poli (vinil) alcohol.

S(%): Hinchamiento (%).

TFC: Membranas formadas por una fina capa de polímero.

TMP: Presión transmembranal.

UF: Ultrafiltración.

$W_{dry}$ : Peso de la membrana en seco.

WU: Capacidad de retención de agua.

$W_{wet}$ : Peso de la membrana en húmedo.

## 8. ANEXOS

### 8.1 Estudio preliminar de preparación de membranas durante el estudio

**Tabla.A1:** Listado de las membranas sintetizadas en el laboratorio

MEMBRANA	MUESTRA	ESPESOR (mm)	w wet (g)	w dry (g)	EXPERIMENTO	OBSERVACIONES
CA	1	0.128	4.23	3.68	SI	-
		0.125				
		0.129				
	media	0.127	4.23	3.68		
CS:PVA/PAPEL	1	0.131	1.23	1.02	NO	Muy endeble. El polímero no se distribuye homogéneamente por el soporte
		0.142	0.97	0.84		
		0.126	1.12	0.87		
	media	0.133	1.11	0.91		
PTMSP- Soporte	1	0.119	0.16	0.11	SI	Aparentemente mejor. La capa de PTMSP hace que sea más sencilla la adherencia
		0.108	0.36	0.24		
		0.109				
	media	0.112	0.26	0.175		
Membrana polietileno	1	0.105	1.36	1.12	SI	-
		0.102	1.42	1.1		
		0.106	1.45	1.16		
	media	0.104	1.41	1.13		
Soporte papel		0.102			SI	-
10CuAM-4CS:PVA/PAPEL	1	0.157	1.68	0.49	NO	No era posible realizar el experimento puesto que la membrana es muy débil y se rompe.
		0.162	1.28	0.38		
	media	0.1595	1.48	0.435		
10CuUZARS-3CS:PVA/PAPEL	1	0.145	1.66	0.58	NO	Ocurre lo mismo que en el caso anterior
		0.14	1.38	0.51		
	media	0.1425	1.52	0.545		
1CuCS:PVA/CA	1	0.145	6.3	5.86	SI	-
10CuAm-4CS:PVA/CA	1	0.169	7.09	6.27	SI	-
10CuUZARS-3CS:PVA/CA	1	0.16	6.56	5.93	SI	-
PA	1	0.1205	3.08	2.65	SI	-
CS:PVA/PA	1	0.1656	5.096	4.4703	SI	-
10CuAM-4CS:PVA/PA	1	0.1573	4.701	3.949	SI	-
10CuUZAR-S3CS:PVA/PA	1	0.1453	4.27	3.803	SI	-

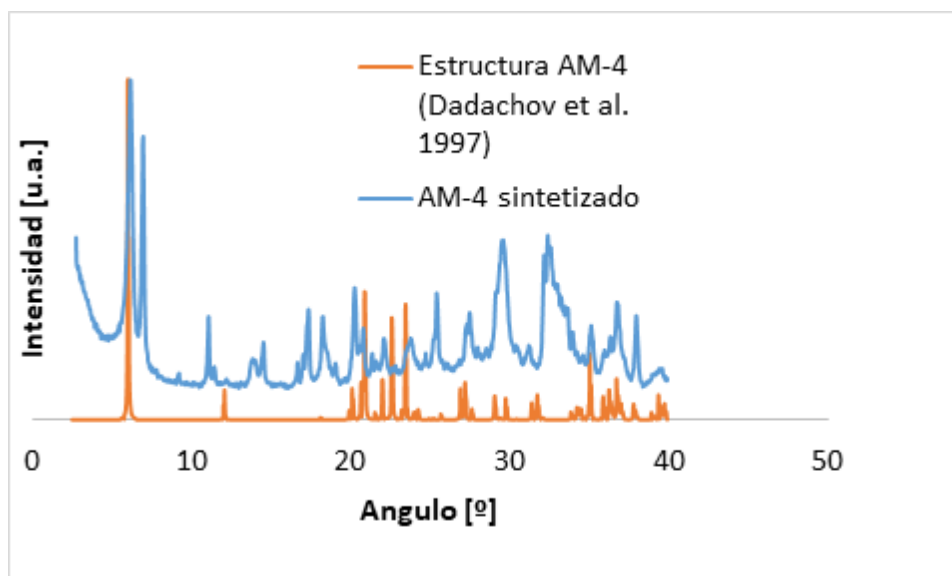
En primer lugar, se realizaron los recubrimientos de los materiales seleccionados sobre papel, ya que es un material económico, fácil de adquirir y se esperaba que no produjese cambios apreciables en el comportamiento de las membranas, pero tras realizar varios ensayos, se descartó ya que el material resultó ser bastante endeble, no se adhería a la superficie de la placa de vidrio utilizada para realizar el recubrimiento impidiendo que la mezcla se dispersase de forma homogénea por toda la superficie.

Considerando que esta falta de compatibilidad podría ser debida a la relación de hidrofilicidades entre la capa a depositar y el soporte, se trató de resolver este problema realizando un *casting* intermedio de poli (trimetil-silil-1-propino, PTMSP), polímero muy permeable pero hidrófobo utilizado como capa intermedia que no disminuya la productividad de las membranas compuestas en diversas aplicaciones (Geise, G.M. et

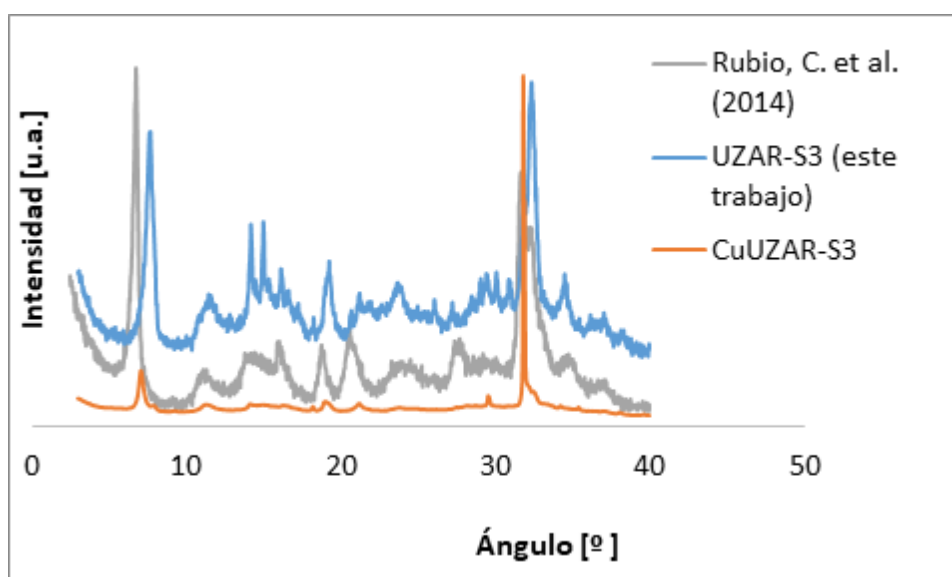
al. 2014). En este trabajo, tampoco resultó ser favorable al desplazarse la disolución hacia los extremos del soporte del papel, dejando la parte central sin recubrir.

Lo mismo sucedió al impregnar el soporte de papel con Rain-X, un método habitual para aumentar la hidrofobicidad de sustratos de membranas (Friess, K. et al. 2017), con el mismo resultado que en el caso anterior.

## 8.2 Difractogramas de los materiales laminares AM-4 y UZAR-S3 sintetizados

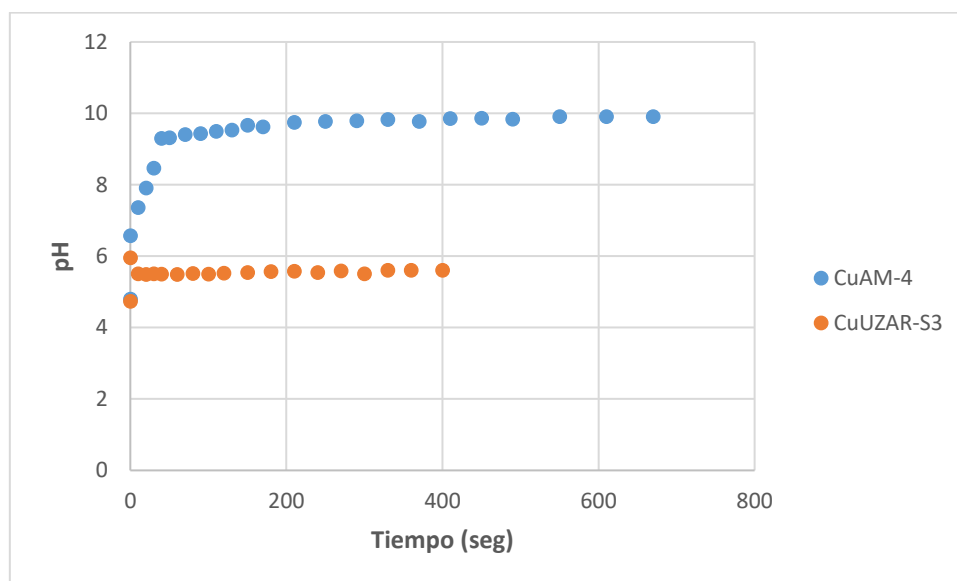


**Figura A1:** Difractogramas de Rayos X del material laminar sintetizado AM-4.



**Figura A2:** Difractograma de Rayos X del material laminar UZAR-S3 y su intercambio con cationes de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 8.3 Evolución del pH de la disolución de Nitrato de Cobre (II) con los silicatos



**Figura.A3:** Evolución del pH de la mezcla de la disolución de Nitrato de Cobre (II) con los silicatos durante el proceso de intercambio iónico.



#### 8.4. Imágenes de los equipos utilizados

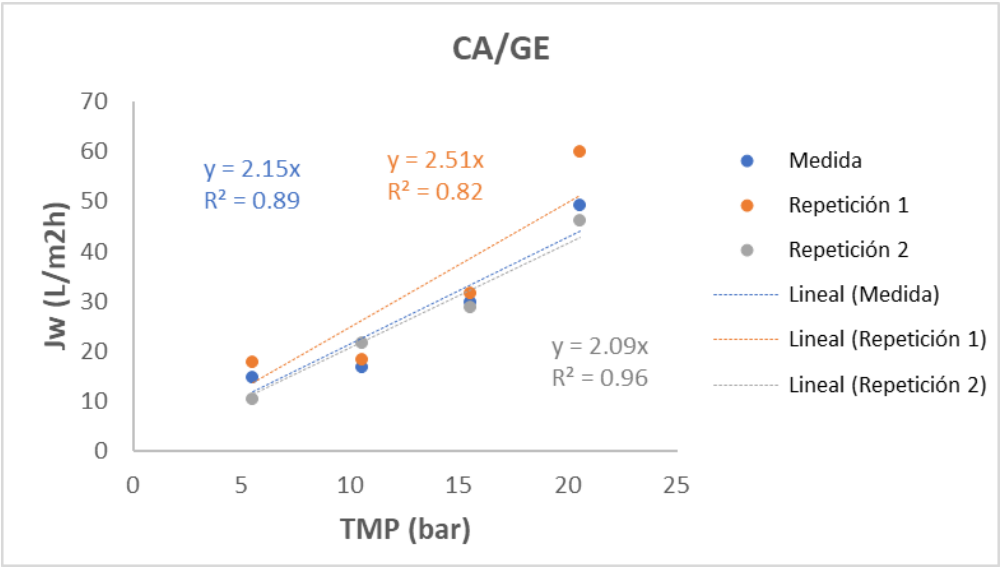


**Figura.A4:** Espectrómetro utilizado para llevar a cabo la técnica ATR-FTIR: (A) Equipo utilizado para la técnica, (B) Soporte para la membrana ajustable a la distancia y zona deseada.

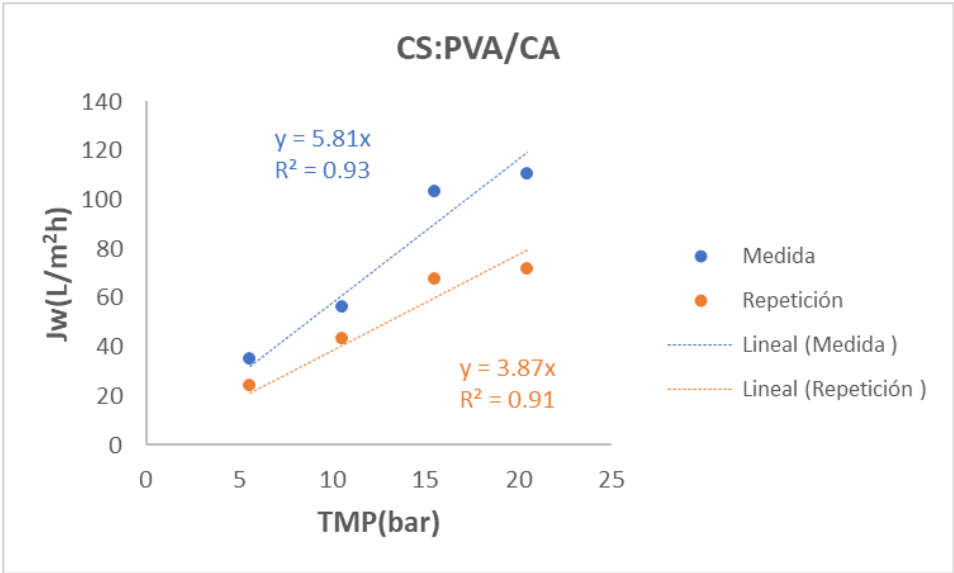


**Figura.A5:** Espectrómetro utilizado para llevar a cabo la técnica ATR-FTIR: (A) Equipo utilizado para la técnica, (B) Soporte para la membrana ajustable a la distancia y zona deseada.

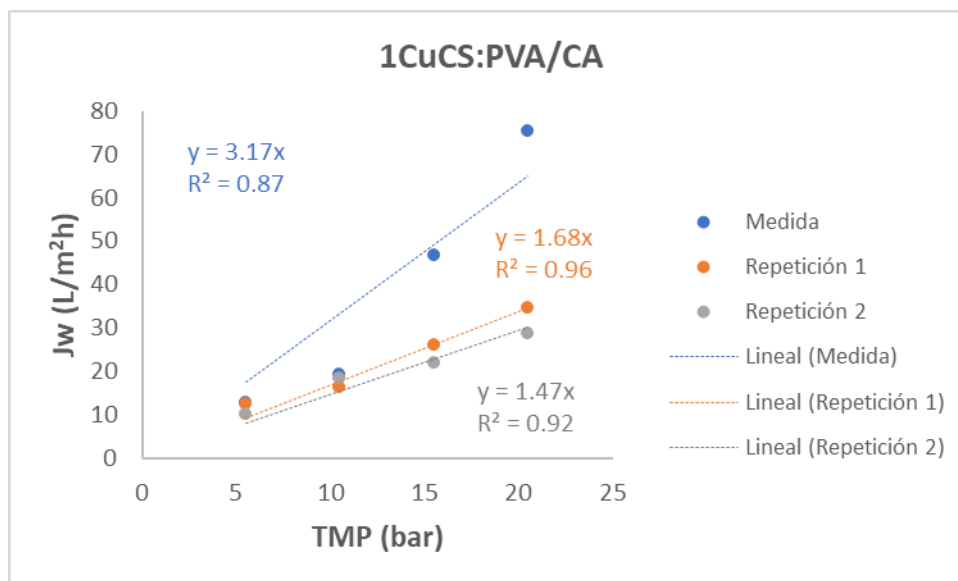
**8.5 Obtención del coeficiente de permeabilidad para las membranas compuestas caracterizadas**



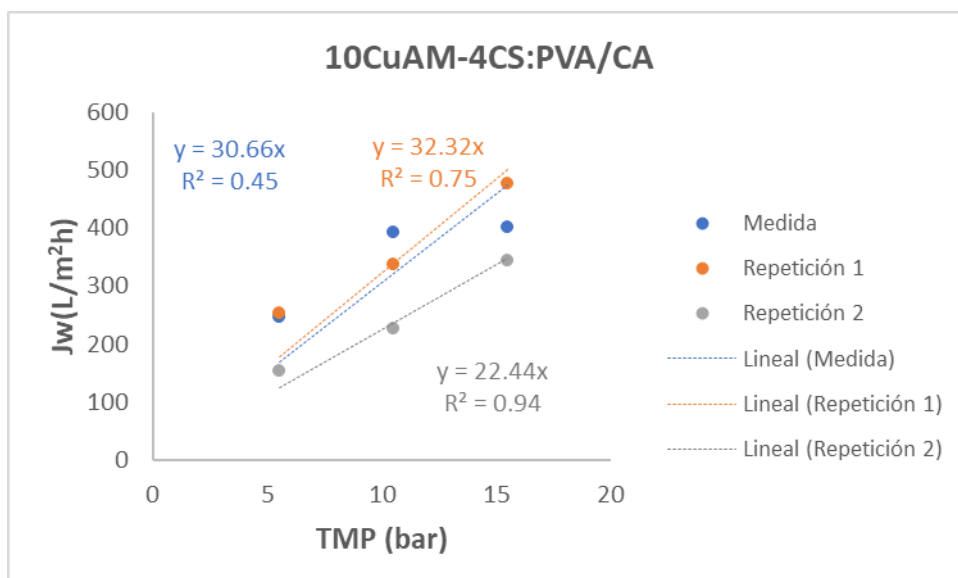
**(A)**



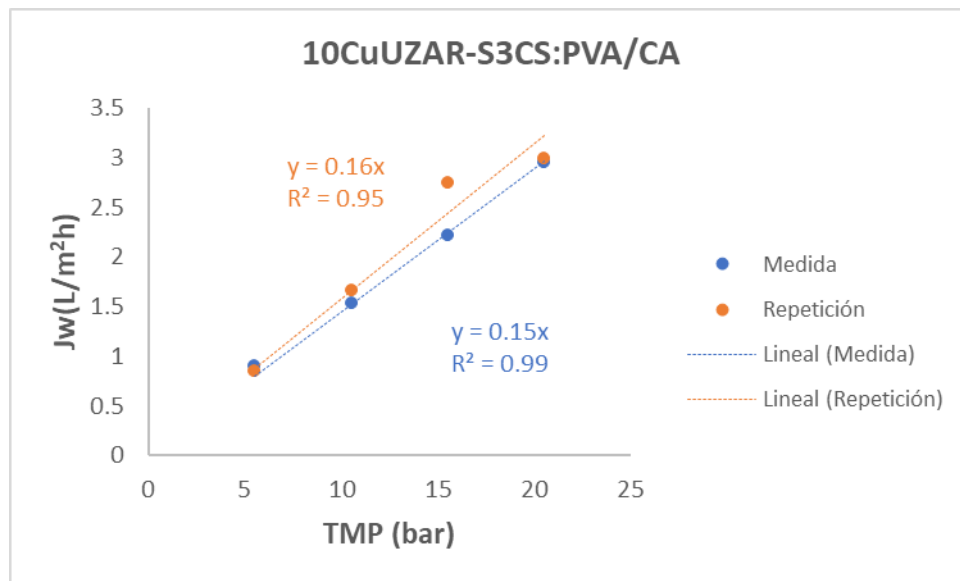
**(B)**



(C)

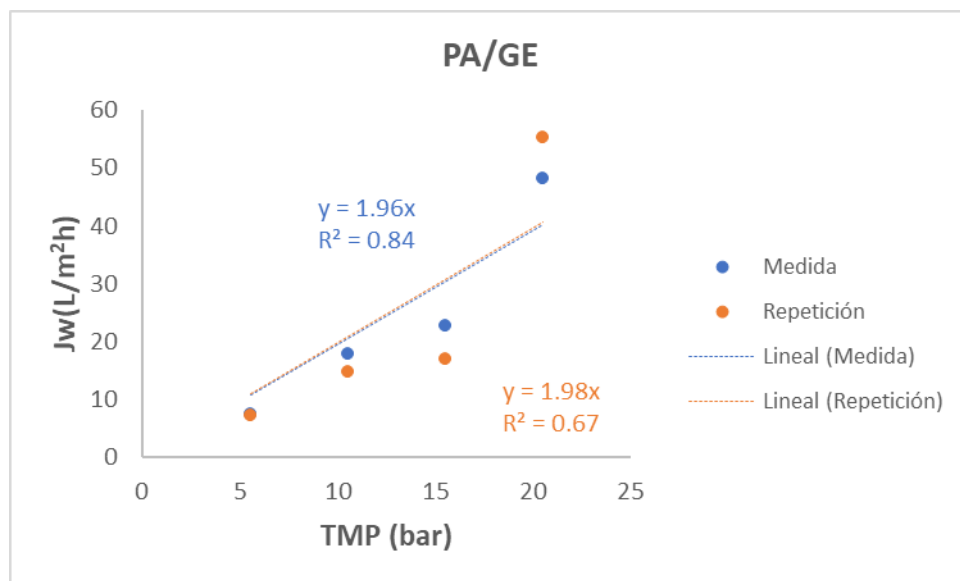


(D)

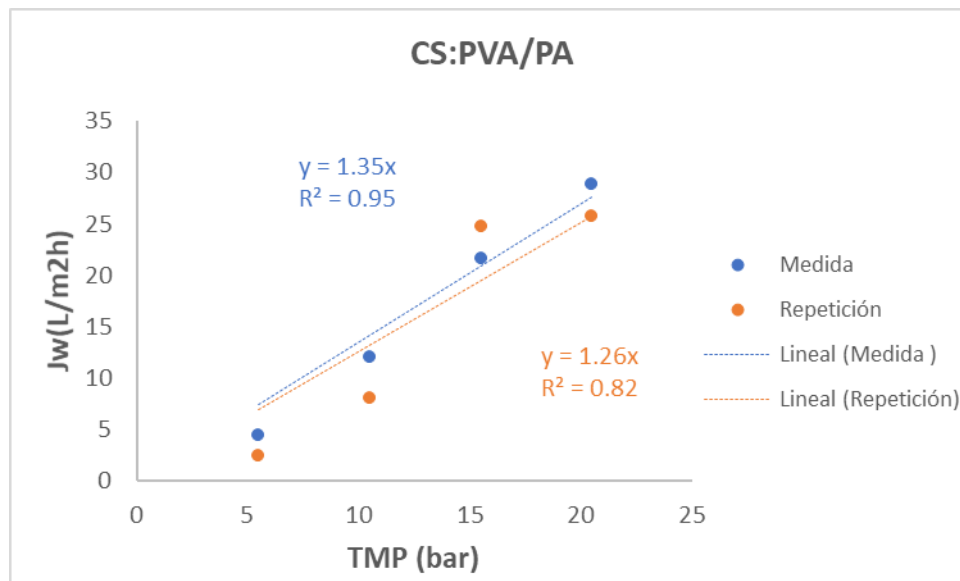


(E)

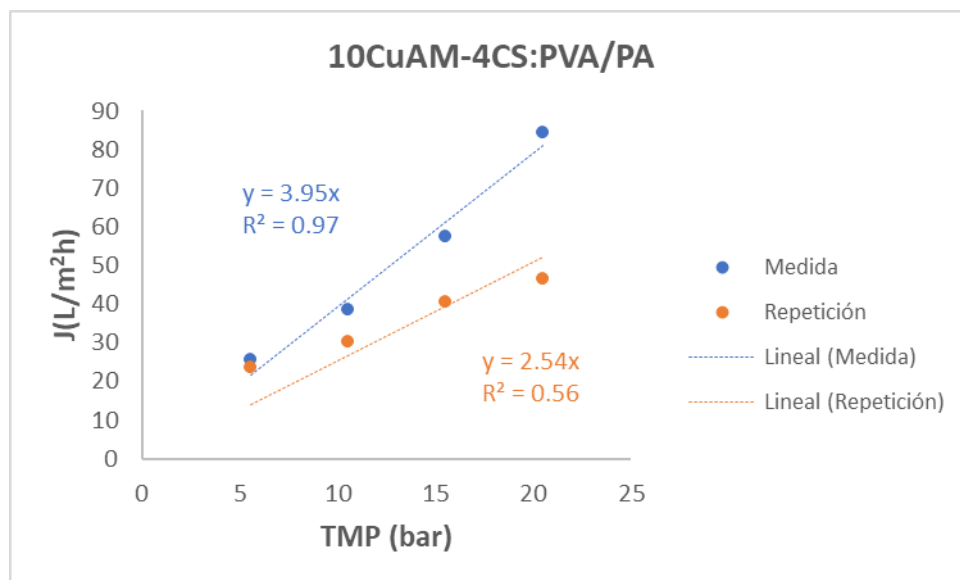
**Figura.A6:** Caracterización del flujo de agua para la membrana comercial de CA sin recubrimiento(A), con recubrimiento de CS:PVA (B), con recubrimiento de CuCS:PVA (C), con recubrimiento de CuAM-4CS:PVA (D) y con recubrimiento de CuUZAR-S3CS:PVA (E).



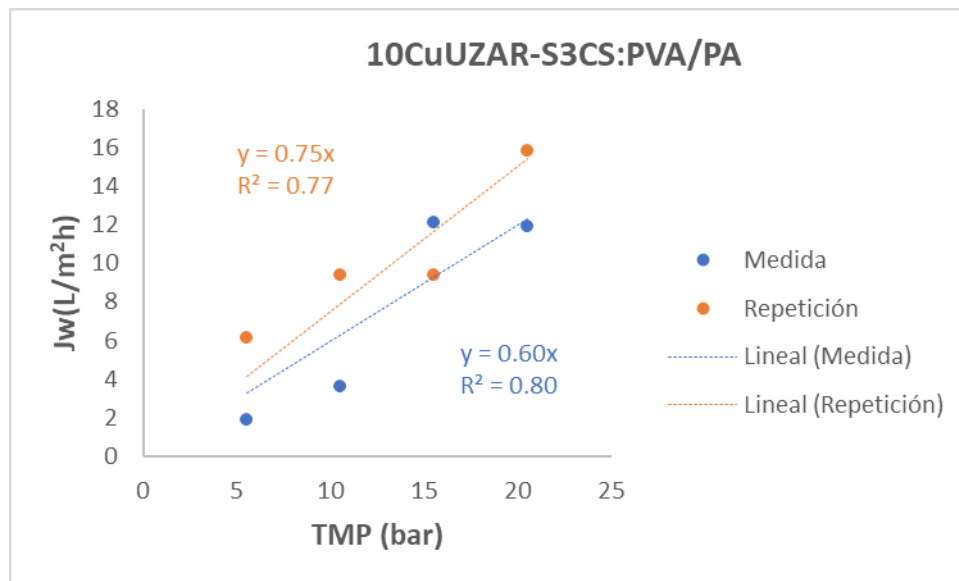
(A)



(B)



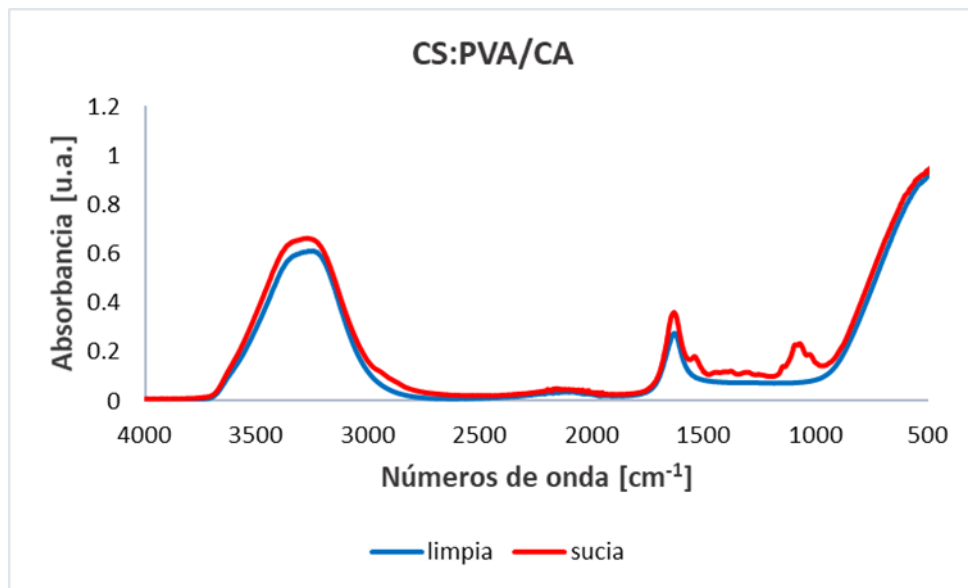
(C)



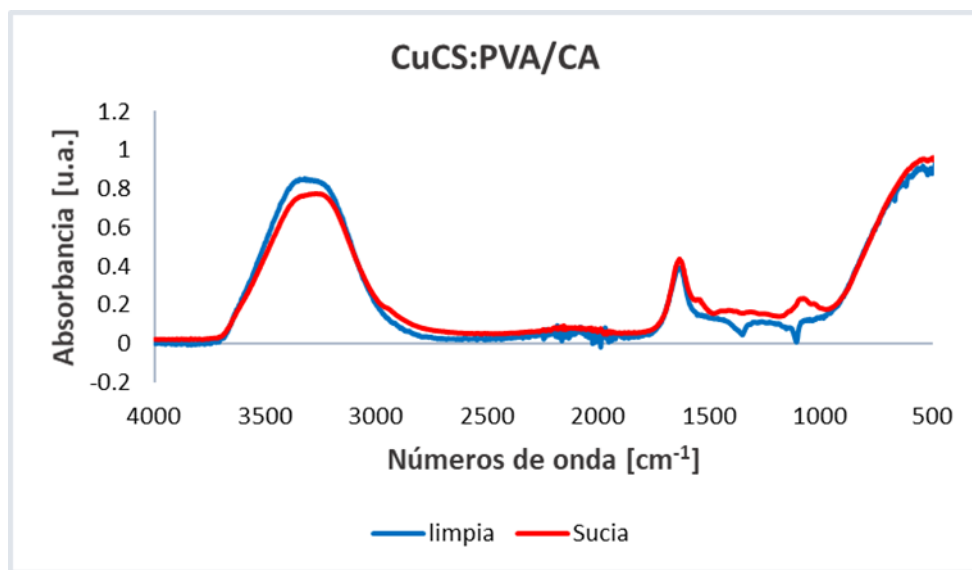
(D)

**Figura.A7:** Caracterización del flujo de agua para la membrana comercial de PA sin recubrimiento(A), con recubrimiento de CS:PVA (B), con recubrimiento de CuAM-4CS:PVA (C) y con recubrimiento de CuUZAR-S3CS:PVA (D).

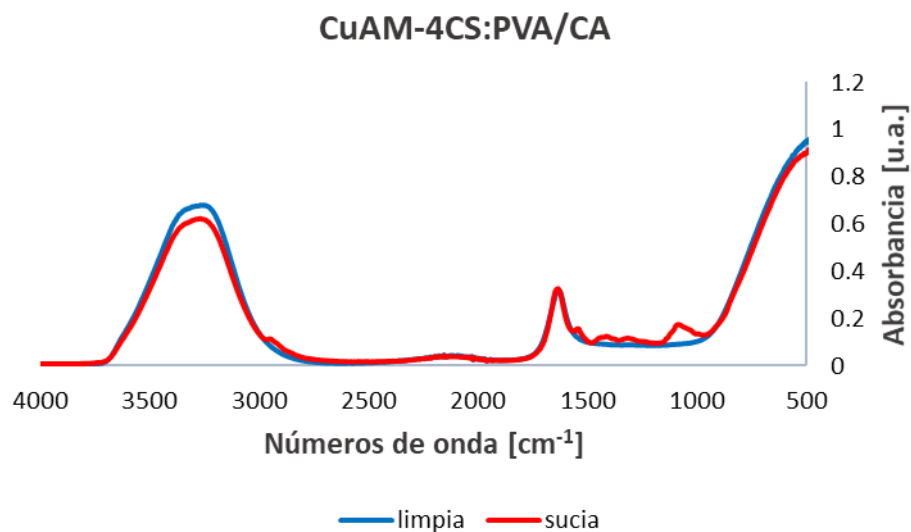
### 8.6 Espectros de ATR-FTIR de las membranas compuestas preparadas



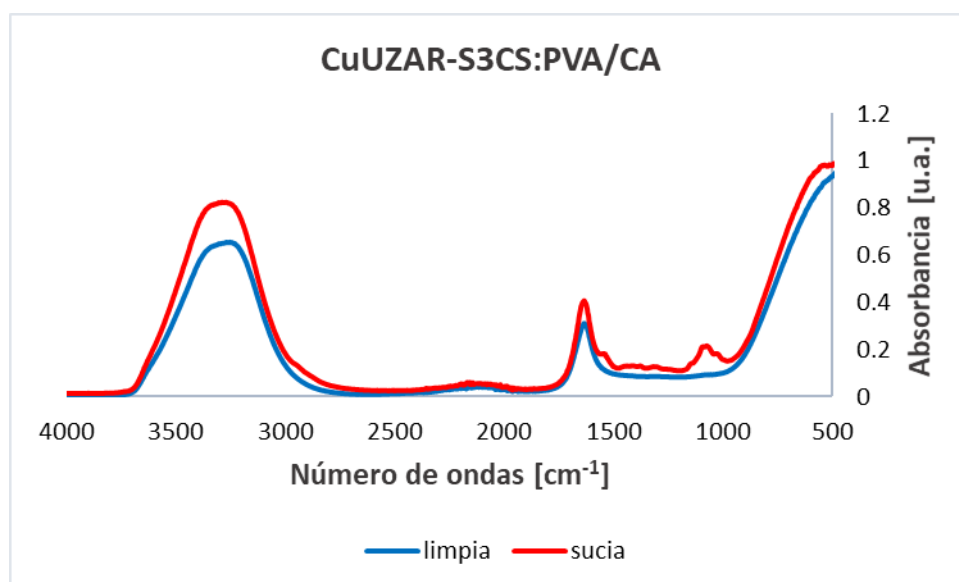
(A)



(B)



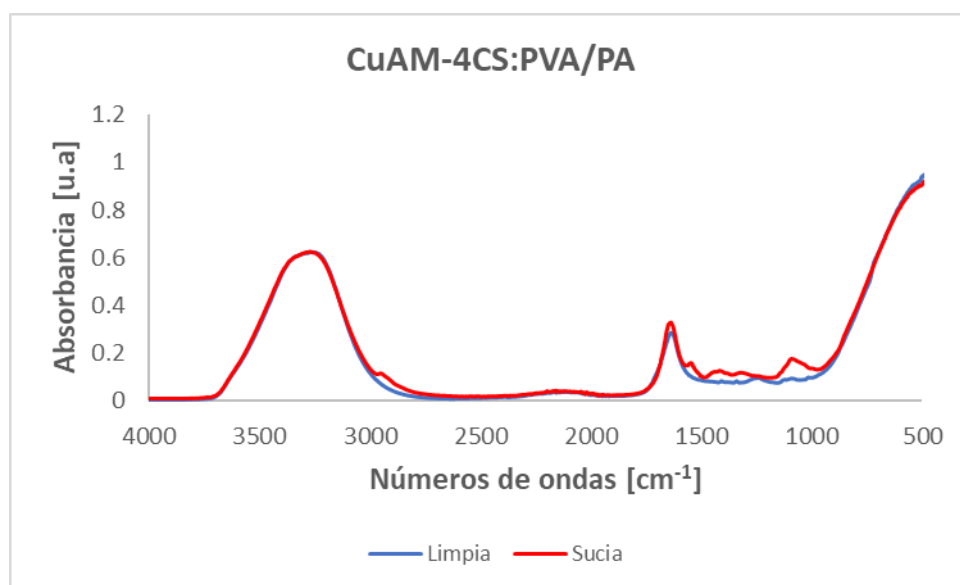
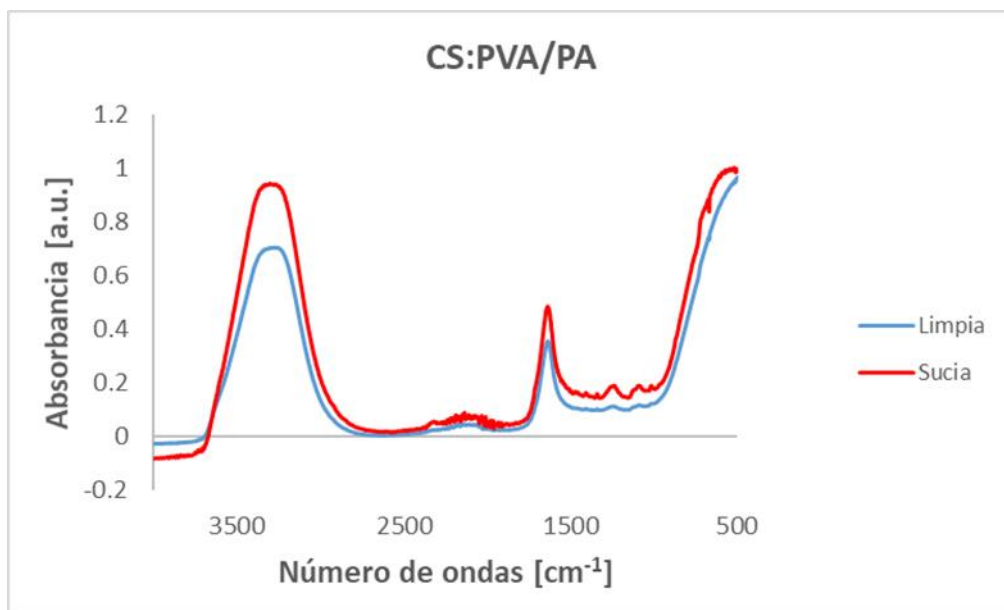
(C)

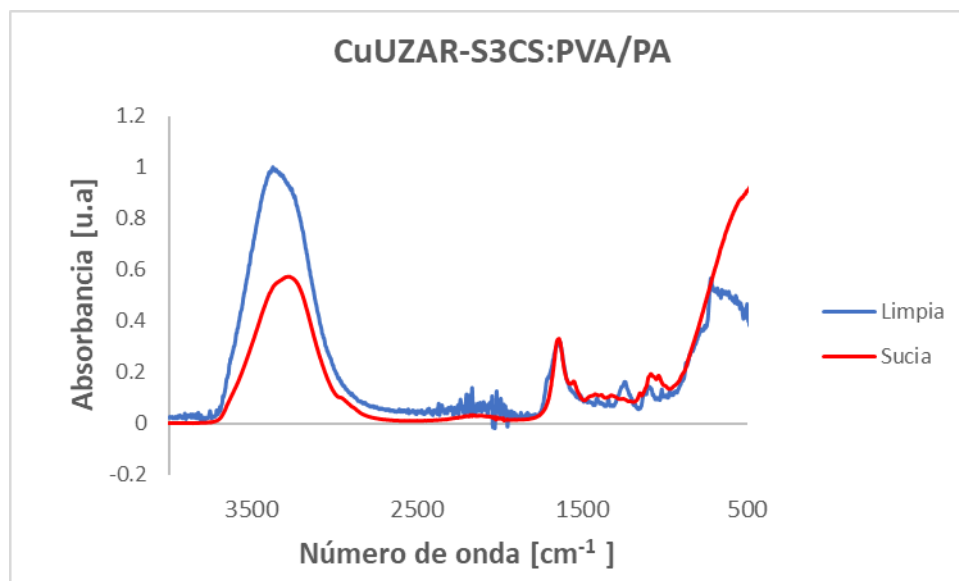


(D)

**Figura.A8:** Espectros de ATR-FTIR de las membrana soportadas en CA con recubrimiento CS:PVA (A), CuCS:PVA (B), CuAM-4CS:PVA (C) y CuUZAR-S3CS:PVA (D), antes y después del ensuciamiento.







(C)

**Figura.A9:** Espectros de ATR-FTIR de las membrana soportadas en PA con recubrimiento CS:PVA (A), CuAM-4CS:PVA (B) y CuUZAR-S3CS:PVA (B), antes y después del ensuciamiento.